Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1956.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX-CENT-QUARANTE-DEUXIÈME.

AVRIL — JUIN 1956.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1956

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 4 AVRIL 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les phénomènes de diffusion provoqués dans le derme par l'injection d'un « sérum antiréticulaire »*. Note (*) de MM. **ANTOINE LACASSAGNE** et **JEAN LOISELEUR**.

L'identité des actions de l'hyaluronidase et d'un « sérum antiréticulaire » permet d'attribuer à celui-ci le pouvoir de libérer, à partir des éléments du derme, une hyaluronidase spécifique.

Dans deux Notes de l'un de nous [Loiseleur et collaborateurs ([1])], il a été rapporté qu'un « sérum antiréticulaire », obtenu par injections répétées au Lapin de broyats d'organes riches en système histiocytaire, présente les caractères d'un facteur de diffusion lorsque, mélangé avec du bleu trypan, il est injecté dans le derme d'un rat. A cet égard, il se comporte de la même manière qu'une hyaluronidase de *Staphylococcus aureus* essayée comparativement dans les mêmes conditions. Qui plus est, les deux substances exercent une action générale analogue, car l'hyaluronidase — comme le sérum antiréticulaire — active la cicatrisation des plaies.

Nous avons cherché à confirmer l'identité d'action de ces deux substances, en les administrant simultanément. Avec chacune d'elles employée isolément, l'augmentation de la dose devient inefficace, ou même inhibe le phénomène de diffusion. En revanche, en introduisant le colorant dans un mélange à quantités optimales de sérum antiréticulaire et d'hyaluronidase, la diffusion est nettement augmentée.

1. L'expérience suivante, plusieurs fois répétée, a donné des résultats constants :

Six rats, de poids sensiblement égaux, reçoivent dans la peau du dos une injection intradermique de 0,1 cm³ contenant une même quantité de solution de bleu trypan à 1 %, mais dans un mélange de qualité différente pour chaque rat, soit dans un soluté pur de NaCl à 7 ‰ dans le cas du

témoin, soit associé avec : *a.* du sérum de lapin normal; *b.* du sérum antiréticulaire; *c.* de l'hyaluronidase; *d.* un mélange d'hyaluronidase et de sérum normal; *e.* un mélange d'hyaluronidase et de sérum antiréticulaire.

Les courbes traduisant les surfaces des champs de diffusion du colorant après 24 h sont données dans la figure 1. L'addition des effets des deux facteurs y est nettement mise en évidence.

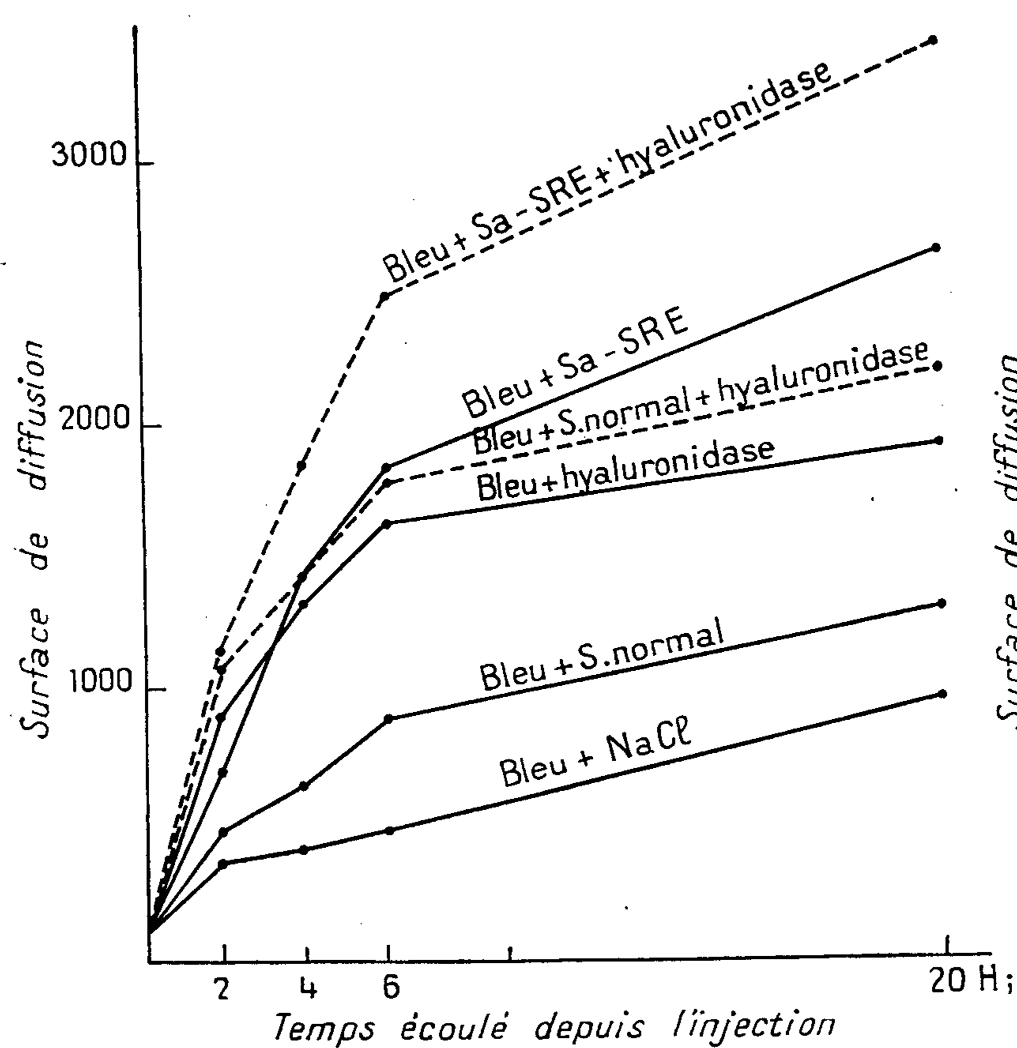


Fig. 1.

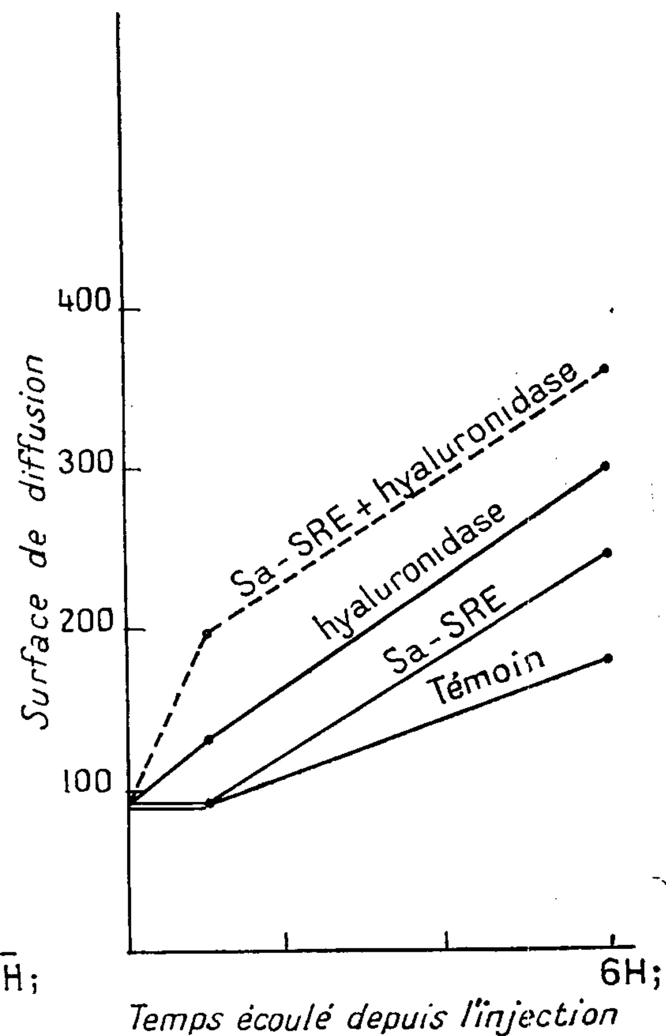


Fig. 2.

2. Le même résultat a été obtenu, non plus *in vivo*, mais sur des fragments de peau de rats dans le derme desquels l'injection des différents mélanges sus-indiqués avait été pratiquée immédiatement après le prélèvement. L'étendue de la diffusion a été mesurée 6 h après l'injection, les fragments de peau ayant été conservés à l'étuve à 37° C dans du liquide de Tyrode. La diffusion est beaucoup moins rapide (10 fois moins environ) que sur l'animal vivant. La figure 2 montre que, dans ce cas aussi, le mélange d'hyaluronidase et de sérum antiréticulaire entraîne une diffusion accrue.

3. Comment interpréter cette synergie d'une hyaluronidase et du sérum antiréticulaire ? Il est connu que les hyaluronidases augmentent la diffusion en dépolymérisant l'acide hyaluronique de la substance fondamentale du tissu conjonctif. Il en résulte une diminution de la viscosité et, en même temps une diffusion plus rapide du colorant.

Puisque le sérum antiréticulaire exerce une action identique à celle de

l'hyaluronidase, on peut interpréter le phénomène de deux façons: *a*. ou bien ce sérum contient une hyaluronidase; *b*. ou bien il provoque, au lieu d'injection, la libération d'un enzyme de type hyaluronidase qui, dans l'expérience 2, ne peut provenir que des éléments du derme.

Une origine infectieuse est, en effet, à éliminer, puisque le sérum normal, prélevé dans les mêmes conditions que le sérum antiréticulaire, n'exerce pas d'effet comparable.

D'autre part, nous avons cherché à contrôler la présence possible d'hyaluronidase dans le sérum antiréticulaire. Des mélanges (à pH 7,2) d'acide hyaluronique avec du sérum soit normal, soit antiréticulaire, n'ont présenté aucune variation de viscosité après un séjour de 2 h à 37°. A l'inverse, la même expérience réalisée avec l'hyaluronidase utilisée dans les expériences précédentes a entraîné une chute considérable (88,6 %) de la viscosité.

Conclusion. — L'injection intradermique du sérum antiréticulaire employé dans ces expériences libère une hyaluronidase à partir des éléments du derme. Cette substance, contrairement à l'enzyme d'origine bactérienne, est donc spécifique du Rat. Il est permis de lui attribuer l'action favorable sur la cicatrisation des plaies cutanées qui a été observée avec ce sérum antiréticulaire.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) J. Loiseleur, Mlle L. Catinot et Mme M. Leval, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1651.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **André Danjon** : University of Liège. Astrophysical Institute. *Atlas of representative cometary spectra*, by Pol Swings and L. Haser

CORRESPONDANCE.

Sir **Edmund Whittaker**, élu Correspondant pour la Section de Géométrie, adresse, par l'intermédiaire de son fils, M. **John Macnaghten Whittaker**, ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Colloques nationaux du Centre national de la recherche scientifique. *La Chimie des Hautes températures*;

2° *Les métamorphoses des Batraciens*, par Paul C. J. Roth;

3° G. E. VILLAR. *Einstein y la energia nuclear*;

4° École normale supérieure. Séminaire HENRI CARTAN. 3e année 1950-1951. *Cohomologie des groupes, suite spectrale, faisceaux.* 2e édition, multigraphiée.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les nombres de Mersenne qui sont triangulaires.* Note (*) de MM. **GEORGES BROWKIN** et **ANDRÉ SCHINZEL**, transmise par M. Waclaw Sierpiński.

Démonstration que l'équation $2^x - 1 = (1/2)y(y+1)$ en entiers positifs x et y n'a que les solutious $(x, y) = (1, 1)$, $(2, 2)$, $(4, 5)$ et $(12, 90)$.

THÉORÈME. — *Les nombres de Mersenne* $M_n = 2^n - 1$ (*où* $n = 1, 2, \ldots$) *qui sont en même temps triangulaires,* $t_k = (1/2)k(k+1)$, *sont seulement les nombres* $M_1 = t_1$, $M_2 = t_2$, $M_4 = t_5$ *et* $M_{12} = t_{90}$.

Démonstration. — L'équation $2^n - 1 = (1/2)k(k+1)$ équivaut à

$$\left(k + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{4} = \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{4}{7}\right]^{n+1},$$

donc à

$$(1) \quad \left(k + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{-7}\right)\left(k + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{-7}\right) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{-7}\right)^{n+1}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{-7}\right)^{n+1}.$$

Les nombres $(1/2) \pm (1/2)\sqrt{-7}$ sont des entiers du corps $K(\sqrt{-7})$ et, en tant que facteurs du nombre premier rationnel 2, ils sont premiers dans le corps $K(\sqrt{-7})$.

Posons $\alpha_k = k + (1/2) + (1/2)\sqrt{-7}$ et $\beta_k = k + (1/2) - (1/2)\sqrt{-7}$. On a $\alpha_k + \beta_k = \sqrt{-7}$ et $\alpha_k\beta_k = 2^{n+1}$. Le plus grand diviseur commun des nombres α_k et β_k [dans le corps $K(\sqrt{-7})$] divise donc les normes des nombres $\sqrt{-7}$ et 2^{n+1}, c'est-à-dire les nombres 7 et 2^{n+1}, donc aussi le plus grand diviseur commun de ces derniers, c'est-à-dire le nombre 1. Or, dans le corps $K(\sqrt{-7})$ les seuls diviseurs du nombre 1 sont les nombres 1 et -1. On en conclut que les nombres α_k et β_k sont premiers entre eux [dans le corps $K(\sqrt{-7})$] et évidemment distincts des unités de ce corps. Or, puisque dans le corps $K(\sqrt{-7})$ a lieu le théorème sur l'unicité du développement en facteurs premiers, on en déduit de (1) que

$$\alpha_k = \pm\alpha_0^{n+1} \quad \text{et} \quad \beta_k = \pm\beta_0^{n+1} \quad \text{ou bien} \quad \alpha_k = \pm\beta_0^{n+1} \quad \text{et} \quad \beta_k = \pm\alpha_0^{n+1}.$$

et, comme $\alpha_k - \beta_k = \sqrt{-7}$, on trouve

$$\sqrt{-7} = \pm\alpha_0^{n+1} \mp \beta_0^{n+1} \quad \text{ou bien} \quad \sqrt{-7} = \pm\beta_0^{n+1} \mp \alpha_0^{n+1}$$

et en posant $u_k = (1/\sqrt{-7})(\alpha_0^k - \beta_0^k)$ pour $k = 1, 2, \ldots$, on trouve

$$|u_{n+1}| = 1. \tag{2}$$

On a $u_1 = u_2 = 1$ et, comme l'a remarqué M. Antoine Wakulicz, $u_{k+1} = u_k - 2u_{k-1}$ pour $k = 2, 3, \ldots$. Les nombres $u_k (k = 1, 2, \ldots)$ sont donc des entiers rationnels.

Pour k et l naturels le nombre

$$\frac{u_{kl}}{u_k} = \sum_{j=1}^{l-1} \alpha_0^{k(l-j)} \beta_0^k$$

est entier dans le corps $K(\sqrt{-7})$, donc, comme nombre réel, est un entier rationnel. On a donc

$$u_k \mid u_{kl} \quad \text{pour } k \text{ et } l \text{ naturels.} \tag{3}$$

On démontre sans peine que les restes mod 64 des nombres $u_k (k = 1, 2, \ldots,)$ forment une suite infinie périodique dont la période, précédée par la suite $1, 1, -1, -3, -1$ est formée de 16 termes : $5, 7, -3, -17, -11, 23, -19, -1, -27, -25, 29, 15, 21, -9, 13, 31$. Le nombre ± 1 pour $k > 5$ figure dans cette suite périodique seulement pour $k \equiv 13 \pmod{16}$ et alors on a $u_k \equiv -1 \pmod{64}$. Il résulte donc de (2) que $n = 0, 1, 2, 4$ ou bien

$$n + 1 \equiv 13 \pmod{16} \quad \text{et} \quad u_{n+1} = -1. \tag{4}$$

La suite $v_k = u_{16k+13} (k = 0, 1, 2, \ldots)$ donne mod 17 les restes qui forment une suite périodique dont la période (commençant au premier terme de la suite) a 9 termes : $-1, -5, 0, 5, 1, 2, -4, 4, -2$. Le nombre -1 figure dans cette suite seulement pour $k \equiv 0 \pmod 9$, d'où l'on déduit que $n + 1 \equiv 13 \pmod{9 . 16}$, donc que $n + 1 \equiv 1 \pmod 3$.

La suite $w_k = u_{3k+1} (k = 0, 1, 2, \ldots)$ donne mod 79, les restes formant une suite périodique dont la période (commençant dès le premier terme de la suite) a 13 termes $1, -3, 7, -11, -1, 14, 17, -39, -20, 17, -4, -37, -20$ et le nombre -1 figure dans cette suite seulement pour $k \equiv 4 \pmod{13}$, ce qui donne $n + 1 = 3k + 1 \equiv 13 \pmod{39}$, d'où $n + 1 = 13(3s + 1)$ et, d'après (3)

$$u_{3s+1} \mid u_{n+1} = -1, \quad \text{d'où} \quad |u_{3s+1}| = 1.$$

S'il était $3s = 0$, on aurait $n = 12$. Pour $3s \neq 0$, d'après $3s \neq 1, 2, 4$, on conclut comme plus haut que $3s + 1 = 13(3t + 1)$ (où s et t sont des entiers $\geqq 0$), $n + 1 = 169(3t + 1)$ et, d'après (3)

$$u_{169} \mid u_{n+1} = -1, \quad \text{d'où} \quad u_{169} = \pm 1,$$

ce qui contredit à (4), puisque $169 \not\equiv 13 \pmod{16}$.

Notre théorème se trouve ainsi démontré.

(*) Séance du 27 février 1956.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur un problème d'approximation diophantienne.* Note (*) de M. **Roger Descombes**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Détermination du nombre $c(\xi, \eta)$ défini dans la dernière Note. L'auteur obtient la plus petite valeur d'accumulation de $c(\xi, \eta)$ et l'infinité de valeurs qui la précèdent et dont les deux premières étaient seules connues.

Outre ses propriétés d'approximation, l'algorithme $\mathfrak{A}$ décrit dans la Note précédente [1] dont nous conservons les notations, possède des propriétés formelles analogues à celles de l'algorithme des fractions continues.

Disons, par définition, que les couples (ξ, η) et (ξ', η') sont *équivalents*, ce que nous noterons $(\xi, \eta) \sim (\xi', \eta')$, s'ils sont liés par

$$\xi' = \frac{A\xi + B}{C\xi + D}, \qquad \eta' = \frac{\varepsilon\eta}{C\xi + D} + \frac{E\xi + F}{C\xi + D},$$

A, B, C, D entiers avec $AD - BC = \varepsilon = \pm 1$, et $C\xi + D > 0$.

On vérifie qu'il s'agit bien là d'une relation d'équivalence, et l'on peut montrer que l'identité, à partir d'un certain rang, de la suite des couples (x_n, z_n) attachés à (ξ, η) par $\mathfrak{A}$ et des couples (x'_p, z'_p) attachés à (ξ', η') est caractéristique de l'équivalence des couples (ξ, η) et (ξ', η'). On a donc aussi

$$c(\xi, \eta) = c(\xi', \eta').$$

Le couple (ξ, η) est équivalent à tous les couples (x_n, z_n) que lui attache l'algorithme. Les couples équivalents à $(\xi, 0)$ sont ceux où η est de la forme $\eta = M\xi + N$ (M, N entiers).

Les couples (ξ, η) pour lesquels la suite des couples (x_n, z_n) est périodique sont ceux pour lesquels ξ est quadratique et η de la forme $\eta = \mu\xi + \nu$ (μ et ν rationnels).

Si, comme c'est le cas dès que $c(\xi, \eta) < 3$, les formules

$$x_n - z_n - b_n = \frac{z_{n+1}}{x_{n+1}}, \qquad y_n - t_n - b_n = \frac{t_{n+1}}{y_{n+1}}, \qquad 0 \leq b_n = [x_n - z_n] < a_n$$

définissent entièrement l'algorithme à partir d'un certain rang n_0, on peut montrer que pour $n \geq n_0$, les couples (x_n, z_n) sont entièrement déterminés par la suite des couples d'entiers (a_n, b_n), dont nous dirons qu'elle constitue, à partir du rang n_0 le *développement* de (ξ, η) suivant $\mathfrak{A}$. De l'équivalence de (ξ, η) et (x_n, z_n) résulte que ce développement détermine $c(\xi, \eta)$. D'autre part, à toute suite de couples d'entiers (a_n, b_n) donnée arbitrairement, sous réserve des inégalités $0 \leq b_n < a_n$, correspond un couple (ξ, η) dont elle est le développement, sans qu'on ait d'ailleurs nécessairement $c(\xi, \eta) < 3$.

Dans l'étude des petites valeurs de $c(\xi, \eta)$, il est commode d'envisager

d'abord l'inégalité $c(\xi, \eta) < 20/7 < 3$, qui implique, pour tout n à partir d'un certain rang

$$x_n - y_n < \frac{20}{7} z_n t_n, \qquad x_n - y_n < \frac{20}{7}(x_n - z_n)(t_n - y_n).$$

En combinant ces inégalités, écrites pour plusieurs valeurs de n, on aboutit au lemme suivant :

LEMME. — *Si $c(\xi, \eta) < 20/7$ et si (ξ, η) n'est pas équivalent à $(\xi, 0)$, le développement du couple (ξ, η) est constitué exclusivement, à partir d'un certain rang, par des combinaisons des séquences*

$$A\begin{cases} a_n = 4, & 1, & 1, & 1, \\ b_n = 2, & 0, & 0, & 0; \end{cases} \qquad B\begin{cases} a_n = 4, & 1, & 1, & 1, & 1, & 1, \\ b_n = 2, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0; \end{cases}$$

$$C\begin{cases} a_n = 3, & 1, & 1, & 1, \\ b_n = 1, & 0, & 0, & 0. \end{cases}$$

En étudiant de façon plus précise les combinaisons de ces séquences, on obtient le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Pour les couples (ξ, η) non équivalents à $(\xi, 0)$, l'ensemble des valeurs de $c(\xi, \eta)$, depuis sa plus petite valeur c jusqu'à sa plus petite valeur d'accumulation γ est constitué par les valeurs isolées suivantes, en nombre infini :*

a. $c = 28\sqrt{7}/27$ *correspondant à* $(\xi, \eta) \sim [(7 - \sqrt{7})/14,\ 1/14]$ *avec, à partir d'un certain rang, un développement de période* A;

b. $c' = 45\sqrt{510}/359$ *correspondant à* $(\xi, \eta) \sim [(2445 - 2\sqrt{510})/11430,\ 1/90]$ *avec, à partir d'un certain rang, un développement de période* BC;

c. $c'' = 10\sqrt{110}/37$ *correspondant à* $(\xi, \eta) \sim [(15 - \sqrt{110})/10,\ 1/10]$ *avec à partir d'un certain rang, un développement de période* B;

d. pour tout $n \geq 1$ et tout $p \geq 1$ entiers, γ_n correspondant à $(\xi, \eta) \sim (\xi_n, \eta_n)$ avec, à partir d'un certain rang, un développement de période ABC ... BC *(n fois* BC*) et*

$$\xi_n = \frac{\frac{1}{2}(A_n - D_n) + \sqrt{\Delta_n \delta_n (\Delta_n \delta_n + 2)}}{C_n}, \qquad \eta_n = \frac{M_n \xi_n + N_n}{2\Delta_n},$$

$$\gamma_n = \frac{8\Delta_n^2 \sqrt{\Delta_n \delta_n (\Delta_n \delta_n + 2)}}{C_n N_n^2 + (A_n - D_n) M_n N_n - B_n M_n^2}$$

avec

$$A_n = 14 s_{n+1} - 257 s_n, \qquad B_n = 3 s_{n+1} + 398 s_n, \qquad C_n = 9 s_{n+1} - 144 s_n,$$

$$D_n = 2 s_{n+1} + 223 s_n, \qquad A_n D_n - B_n C_n = 1, \qquad A_n + D_n - 2 = 2\Delta_n \delta_n;$$

$$\Delta_n = 7 s_{p+1} + 263 s_p, \qquad \delta_n = s_{p+1} + 35 s_p, \qquad M_n = s_{p+1} + 257 s_p, \qquad N_n = 11 s_{p+1} + 75 s_p$$

si $n = 2p$;

$$\Delta_n = 127 s_{p+1} + 8 s_p, \qquad \delta_n = 34 s_{p+1} + 2 s_p, \qquad M_n = 25 s_{p+1} + 8 s_p, \qquad N_n = 189 s_{p+1} + 2 s_p$$

si $n = 2p + 1$;

où s_n est défini par la relation de récurrence

$$s_{n+1} = 542 s_n - s_{n-1} \quad \textit{avec} \quad s_0 = 0 \quad \textit{et} \quad s_1 = 1;$$

e. $\gamma = \lim_{n \to +\infty} \gamma_n = 366795/(773868 - 28547\sqrt{510})$ *correspondant aux couples* (ξ, η) *dont le développement est, à partir d'un certain rang, de la forme*

$$\mathrm{A}\underbrace{\mathrm{BC}\ldots\mathrm{BC}}_{r_1 \text{ fois BC}}\mathrm{A}\underbrace{\mathrm{BC}\ldots\mathrm{BC}}_{r_2 \text{ fois BC}}\mathrm{A}\ldots\mathrm{A}\underbrace{\mathrm{BC}\ldots\mathrm{BC}}_{r_k \text{ fois BC}}\mathrm{A}\ldots$$

où r_k tend vers l'infini avec l'entier k.

On a

$$c = 2{,}743\ldots, \qquad c' = 2{,}830\ldots, \qquad c'' = 2{,}834\ldots,$$
$$\gamma_1 = 2{,}83894\ldots, \qquad \gamma_2 = 2{,}8392782\ldots, \qquad \gamma = 2{,}8392788\ldots;$$

Les trois premières valeurs de $c(\xi) = c(\xi, 0)$ étant, comme l'a montré Markoff, $C = \sqrt{5}$, $C' = \sqrt{8}$ et $C'' = \sqrt{221}/5$, on voit qu'on a

$$C < c, \qquad c < C' < c', \qquad \gamma < C''.$$

La partie *a.* du théorème est due à M. Cassels, qui a montré aussi en 1954 (²) que la plus petite valeur de $c(\xi, \eta)$ supérieure à c est supérieure à $11/4$. Les couples (ξ, η) qui interviennent dans la partie *c.* ont été signalés en 1952 dans une Note (³) de M. G. Poitou et moi-même.

(*) Séance du 19 mars 1956.
(¹) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1669.
(²) J. W. S. Cassels, *Math. Ann.* **127**, 1954, p. 288.
(³) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1522.

ÉLECTRONIQUE. — *Systèmes couplés non linéaires.*

Note (*) de M. **Lefteri Sideriades**, présentée par M. Louis de Broglie.

1° Établissement des équations :

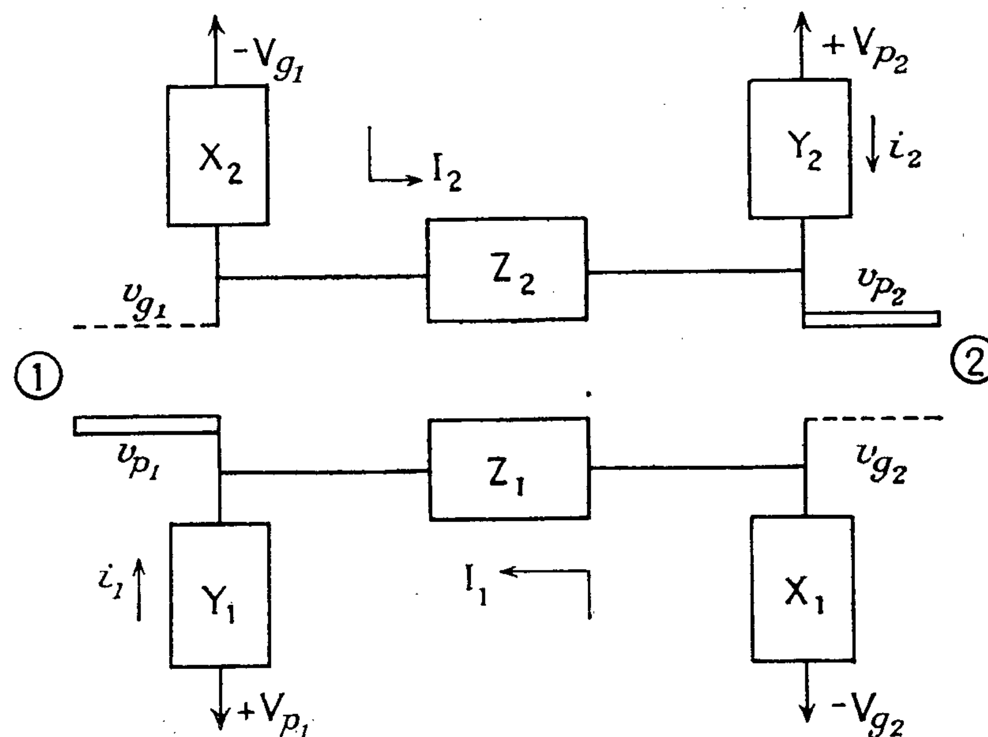


Schéma théorique.

Soit le schéma théorique indiqué sur la figure. On a une relation de maille :

$$(1)\qquad Y_i[\varphi(v_{gi}, v_{pi})] + (v_{gk} + V_{gk})\left(\frac{X_i + Y_i + Z_i}{X_i}\right) = V_{gk} + V_{pi}$$

et une relation nodale :

$$(2)\qquad i_i = -\frac{v_{pi} - V_{pi}}{Y_i} = \varphi(v_{gi}, v_{pi}) + \frac{v_{gk} + V_{gk}}{X_i}.$$

Si l'on fait sur $i_p(v_g, v_p)$ une hypothèse quadratique, on peut éliminer v_p Il vient

$$\varphi_i(u_i) + \left(\frac{1}{Y'_i} + \frac{1}{X_i} + \frac{Z_i}{X_i Y'_i}\right) u^*_k = \frac{1}{Y'_i}(V_{gk} + V_{pi}),$$

$\varphi(u)$, caractéristique dynamique, section plane de $i_p(v_g, v_p)$ par $v_p = V_p$;
$Y' = \rho Y/(\rho + Y)$, ρ étant la valeur minima de la résistance interne des lampes;
u^*, tension grille rapportée à une origine convenable;
u, cette même tension rapportée au cut-off.

Posons

$$\alpha = \frac{1}{Y'}, \qquad \beta = \frac{1}{X}, \qquad \gamma = \frac{1}{Z}; \qquad \Phi_i = \frac{1}{Y'_i}(V_{gk} + V_{pi})$$

et appelons $\mathcal{A} = (\alpha + \alpha\beta/\gamma) + \beta$ l'admittance de la liaison interétage du système. On peut alors donner sous sa forme la plus générale une expression mathématique réalisant en quelque sorte la famille généalogique des systèmes différentiels auxquels on aboutit pour les systèmes couplés. On arrive à la forme

$$\boxed{\mathcal{A}_k u^*_i + \varphi_k(u_k) = \Phi_k.}$$

Cas de dégénérescence. — Le cas du couplage interne relatif à une seule lampe ne peut se déduire du système (I), la notion de maille (circuit fermé) comportant des impédances infinies (circuit ouvert) introduit des indéterminations. L'étude doit être faite directement. Par exemple, le cas classique de la triode oscillatrice avec l'hypothèse $I = 0$ conduit au système :

$$v_p = V_p - Y\varphi(v_g, v_p),$$
$$R(v_g),\ v_p = 0.$$

L'hypothèse communément admise pour le couplage par inductions mutuelles étant

$$R(v_g, v_p) \equiv v_g + V_g + \frac{M}{L}(v_p - V_p) = 0,$$

on retrouve la forme (I), soit

$$-\frac{L}{M}\alpha u^* + \varphi(u) = 0.$$

Remarque importante. — $\mathcal{A}$ est, d'après les propriétés analytiques des fonc-

tions impédances de dipôles, un rapport de polynomes à coefficients positifs; mais il est possible, par le jeu des inductions mutuelles négatives, de rendre négatifs certains de ces coefficients. C'est ainsi que nous avons été amené à réaliser des couplages du type gyroscopique donnant des oscillations particulièrement stables.

2° Résultats topologiques. — A partir de la forme (I), nous avons retrouvé tous les schémas classiques d'oscillateurs et noté leur degré de parenté d'après les résultats topologiques.

Pour une lampe unique, avec $I = 0$, le système dynamique régissant les oscillations est

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = dt.$$

$Y = -\psi(x, y)$, ψ étant un polynome dont certains coefficients peuvent être négatifs. Il y a donc possibilité d'oscillations stables. Topologiquement, on trouve un seul point singulier autour duquel s'enroulent les courbes intégrales dans un plan des phases.

Toujours avec une lampe unique, mais $I \neq 0$ (couplage grille-plaque par impédance) le système dynamique est d'ordre supérieur. On peut voir apparaître des phénomènes de choc; mais ceux-ci résultent de discontinuités propres aux caractéristiques elles-mêmes des lampes. C'est par exemple le cas du thyratron.

Dans le cas général, avec deux lampes, le système dynamique est

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dt}{T},$$

X, Y, sont des polynomes à coefficients positifs ou négatifs. Si le système couplé est de structure symétrique,

$$X_{jk}(x, y) = Y_{kj}(y, x),$$

$T(x, y) = 0$, est une frontière ou courbe de choc, caractéristique des systèmes *non linéaires* à deux lampes.

Nous avons étudié des cas particuliers classiques ou intéressants tels que : multivibrateur, Ecclès-Jordan, bascule à quatre positions d'équilibre [1], système à couplage gyroscopique — et noté leurs caractéristiques topologiques.

Ainsi le multivibrateur est un système à une seule position d'équilibre, qui, lorsqu'elle est atteinte, bloque le système; les autres points singuliers étant sur la frontière, le système ne peut se bloquer en ces points mais reçoit des impulsions.

L'Ecclès-Jordan possède deux positions d'équilibre hors de la frontière. Il peut effectivement les atteindre.

Le système gyroscopique, déduit du multivibrateur par une transformation

topologique simple, donne lieu au contraire à des oscillations stables sous forme de cycles limites qui ne rencontrent pas la frontière.

(*) Séance du 12 mars 1956.

([1]) Cf. *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1583 et 1704.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur une méthode de calcul d'un générateur d'ondes de choc fonctionnant avec un coefficient d'utilisation maximum.* Note (*) de M. **Romane Mezencev**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur propose une méthode de calcul permettant de déterminer entièrement les valeurs des grandeurs intervenant, dans le fonctionnement d'un générateur d'ondes à front raide pour que celui-ci travaille au voisinage du coefficient d'utilisation maximum.

M. Angelini a proposé ([1]) une méthode de calcul d'un générateur d'ondes de choc basée sur l'utilisation d'abaques. Dans le cas des deux schémas de montage indiqués sur le tableau ci-dessous, Angelini donne pour expression de la tension de choc

$$V = \frac{\alpha}{\eta\sqrt{\alpha_2 - 1}} V_C \left[e^{-(\alpha - \sqrt{\alpha^2-1})\frac{t}{\theta}} - e^{-(\alpha + \sqrt{\alpha^2-1})\frac{t}{\theta}} \right],$$

$$\xi = \frac{V_{max}}{V_C} \simeq \frac{\alpha}{\eta\sqrt{\alpha^2 - 1}}$$

est le coefficient d'utilisation qui peut s'écrire aussi $\xi \simeq k/1 + u + \varphi(u)$ en posant

$$k = 1 + \frac{1}{2\alpha^2} \qquad u = \frac{C_2}{C_1} \qquad \text{et} \qquad \varphi(u) = \frac{R_1}{R_2}$$

α et θ sont entièrement déterminés par la forme de l'onde recherchée (*fig.* 1).

SCHEMA SIMPLIFIE DU GENERATEUR DE TENSION DE CHOC	CARACTERISTIQUES DE L'ONDE DE TENSION DE CHOC EN FONCTION DES CONSTANTES DU GENERATEUR			CONSTANTES DU GENERATEUR EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DE LA TENSION DE CHOC		
	$\theta =$	$\eta =$	$\alpha =$	$X =$	$R_1 =$	$R_2 =$
C_1, R_1, R_2, C_2, V, T	$\sqrt{C_1C_2R_1R_2}$	$1 + \frac{C_2}{C_1} + \frac{R_1}{R_2}$	$\frac{\eta}{2}\sqrt{\frac{R_2C_1}{R_1C_2}}$	$\frac{1}{\alpha^2}\left[1 + \frac{C_1}{C_2}\right]$	$\frac{\alpha\theta}{C_1}\left[1 - \sqrt{1-X}\right]$	$\frac{\alpha\theta}{C_1+C_2}\left[1 + \sqrt{1-X}\right]$
C_1, R_2, R_1, C_2, V, T	$\sqrt{C_1C_2R_1R_2}$	$1 + \frac{C_2}{C_1}\left[1 + \frac{R_1}{R_2}\right]$	$\frac{\eta}{2}\sqrt{\frac{R_2C_1}{R_1C_2}}$	$\frac{1}{\alpha^2}\left[1 + \frac{C_2}{C_1}\right]$	$\frac{\alpha\theta}{C_2}\left[1 - \sqrt{1-X}\right]$	$\frac{\alpha\theta}{C_1+C_2}\left[1 + \sqrt{1-X}\right]$

Fig. 1.

Nous voulons montrer qu'on peut obtenir un coefficient ξ optimum pour une valeur judicieuse de u et que la détermination des éléments $R_1 R_2$ et $C_1 C_2$ est alors grandement simplifiée.

Dans le cas d'un générateur du type 1 on a

$$\varphi = \frac{C_1 + C_2}{C_1} = \frac{1}{\frac{4}{X} - 1}$$

car X est toujours faible devant l'unité pour les ondes couramment utilisées.

En introduisant la variable u on trouve

$$\xi_{(u)} = k \frac{(4\alpha^2 - 1)u - 1}{4\alpha^2 u(u+1)}.$$

Cette expression passe par un maximum si $u = u_M = (1/2\alpha - 1)$, valeur qui est uniquement fonction de α, c'est-à-dire de la forme de l'onde.

C'est ce que montre la figure 2 qui donne le lieu des coefficients d'utilisation maximum pour diverses formes d'ondes (courbe 2) et la valeur de ξ en fonction de u pour des ondes 1/20 et 1/50 (courbes 1 et 3).

Le choix de la valeur $u = u_M$ pour C_2/C_1 a de plus l'avantage de simplifier le calcul de R_1 et R_2 puisque leurs valeurs deviennent

(1) $$R_{1M} = \frac{\alpha\theta}{C_1} \cdot \frac{X}{2} = \frac{\theta}{C_1}$$

et

$$R_{2M} = \varphi(u_M) R_2 = \frac{(2\alpha - 1)^2}{2\alpha} \frac{\theta}{C_1}.$$

Enfin la condition de non oscillation

(2) $$R_1 \geqq 2\sqrt{l\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right)}$$

donne à C_1 une limite supérieure telle que

(3) $$C_1 \leqq \frac{\theta^2}{8\alpha L}.$$

Les relations (1), (2), (3), jointes à la suivante $u_M = C_2/C_1 = 1/(2\alpha - 1)$ déterminent entièrement le générateur.

Dans le cas du générateur du type 2, le tableau de la figure 1 donne pour ξ une valeur un peu différente $\xi = \{k/1 + u[1 + \varphi(u)]\}$.

Un calcul analogue au précédent donne maintenant

$$\xi(u) = k\left(\frac{1}{1+u} - \frac{1}{4\alpha^2}\right),$$

$$\xi(u) \simeq \frac{1}{1+u}\left(1 - \frac{1+u}{4\alpha^2}\right).$$

Ici le rendement est d'autant meilleur que u est faible et le coefficient d'utilisation est, dans les mêmes conditions, supérieur à celui obtenu avec le

montage 1. La limite supérieure de C_1 est encore fixée par la condition de mon oscillation qui devient ici $C_1 \leqq (\theta^2/16 l \alpha^2)[(1+u)/u]$.

Les calculs précédents présentent un intérêt certain. En effet, pour des essais effectués avec différentes formes d'ondes, C_1 étant choisi une fois pour

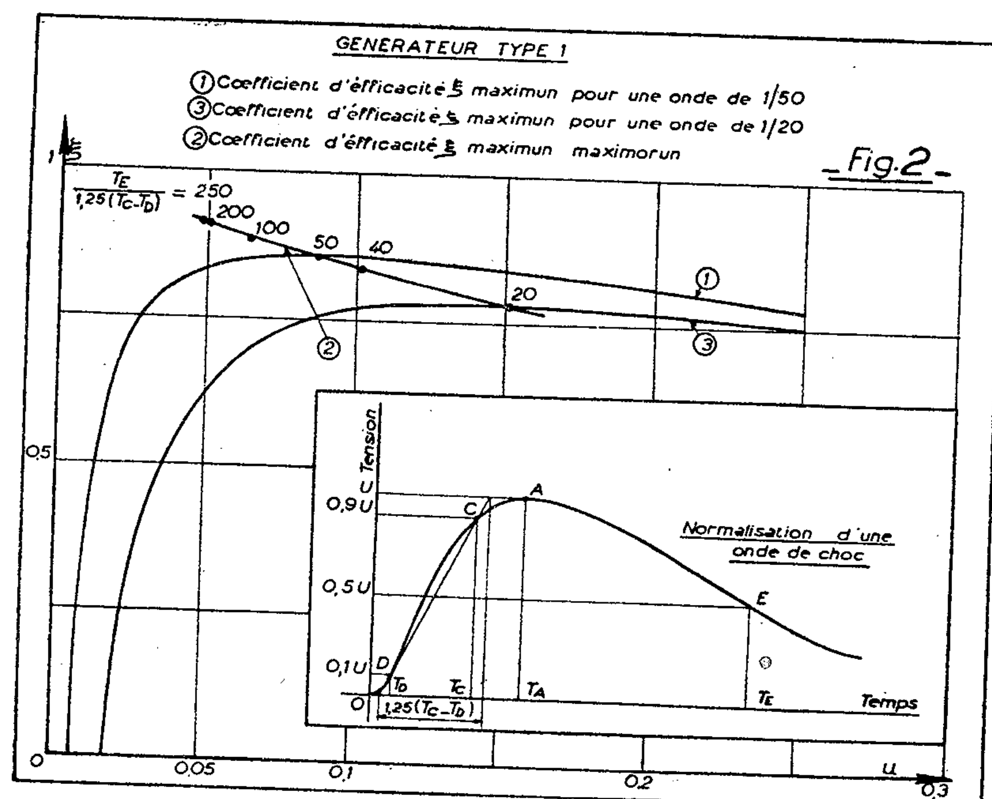


Fig. 2.

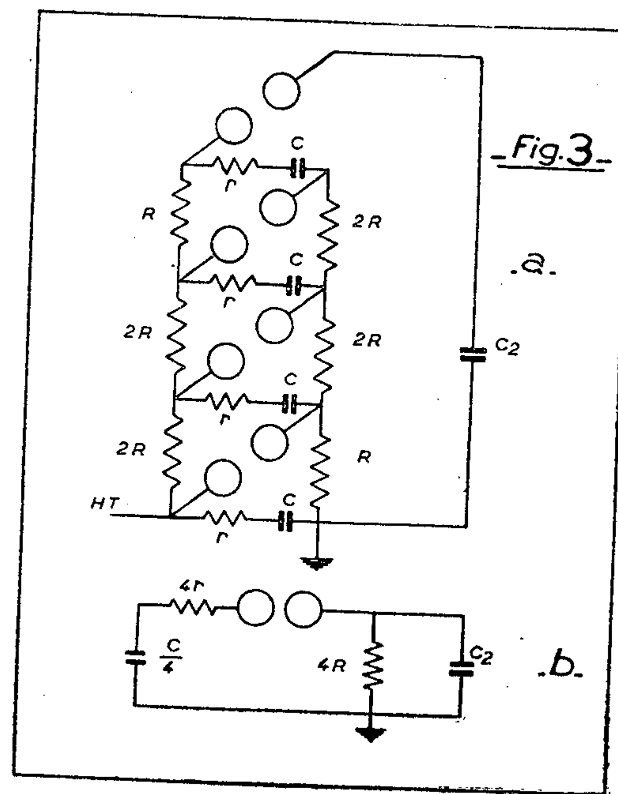


Fig. 3.

toutes, un calcul très simple donne les trois autres éléments du générateur à condition de se placer au point de coefficient d'utilisation maximum pour le schéma du type 1. De plus le deuxième schéma, quoique conduisant à un meilleur coefficient d'utilisation, présente moins d'intérêt que le premier qui peut utiliser la résistance R_2 comme diviseur de tension pour l'observation oscillographique. Enfin, même des générateurs importants comme celui de la figure 3 *a* sont équivalents à un générateur du type 1 (*fig.* 3 *b*) et pour des tensions élevées il est intéressant d'utiliser la source haute tension dans les conditions optima.

(*) Séance du 12 mars 1956

(1) *Electtrotecnica*, **28**, 1941, fasc. 10.

OPTIQUE. — *Principe d'un réseau échelette stigmatique pour deux longueurs d'onde.* Note (*) de M. **Jacques Moret-Bailly**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Les réseaux concaves obtenus par photographie peuvent êtres stigmatiques pour deux longueurs d'onde et donner, sans objectif, par transmission, une image réelle d'un point réel.

La fabrication de réseaux de diffraction par gravure étant difficile, plusieurs

auteurs ont proposé de photographier des franges d'interférence sur plaques de Daguerre; G. Simon a mis au point la réalisation de réseaux plans, en utilisant les franges d'un miroir plan en lumière parallèle (1); A. Cotton a montré qu'il était possible d'obtenir des réseaux concaves sans utiliser d'objectif, en plaçant la plaque entre un point source et un miroir en donnant une image stigmatique (2).

Considérons un système catadioptrique stigmatique pour une source monochromatique S et son image S' voisine de S. Soient Σ_i les lieux des maximums d'intensité des ondes stationnaires. SM désignant le chemin optique extrémum entre S et un point M, Σ_i est définie par

$$\mathrm{SM}_i + \mathrm{S'M}_i = \mathrm{C} \qquad \text{(constante)},$$
$$\mathrm{SM}_{i+1} + \mathrm{S'M}_{i+1} = \mathrm{C} - \lambda.$$

λ étant la longueur d'onde utilisée, et la surface Σ_0 se confondant avec le miroir.

S'' étant un point fixe voisin de S', coupons les surfaces $\Sigma_1, \ldots, \Sigma_i, \ldots, \Sigma_k$ les plus voisines du miroir par la surface Π engendrée par un point M tel que le rapport du chemin optique (S'M + SM) au chemin optique (S''M + SM) soit un nombre λ/λ'; Π est une sphère dans le cas d'un milieu homogène et isotrope, si S et S' sont confondus.

Transformons des bandes des Σ_i s'étendant sur une faible largeur constante de part et d'autre des lignes d'intersection, en des surfaces réfléchissantes, et supprimons le miroir.

S' reste une image de S, et, si le miroir est rectangulaire, la tache de diffraction qui forme cette image est inchangée.

Utilisons la longueur d'onde λ' : S'' est l'image de S, la figure de diffraction est sensiblement la même.

Un cache placé devant le réseau permet de faire varier légèrement λ'.

Les bandes des Σ_i peuvent être transformées en miroirs, en plaçant une couche de Lippmann mince, déposée sur Π dans le système catadioptrique et en éclairant S avec la longueur d'onde λ.

Le pouvoir séparateur théorique ne dépend que du nombre de raies k, donc de la largeur de la raie utilisée dans la fabrication; si celle-ci a un satellite distant de $\Delta\lambda$, les images de toutes les raies seront doublées d'un fantôme distant de $\Delta\lambda$.

Si S' est une image virtuelle, de même grandeur que S, on obtient un réseau par transmission, en utilisant une plaque de Daguerre faite sur argenture mince, ou une plaque à la gélatine bichromatée.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) *Ann. Phys.*, 13, 1930, p. 131.

(2) Livre jubilaire de M. Brillouin.

EFFET RAMAN. — *Spectre de Raman de l'eau de cristallisation des chlorures de calcium et de strontium hexahydratés.* Note (*) de Mme **Annette Weil-Marchand**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'étude du spectre de Raman des bandes de l'eau de cristallisation permet de faire des hypothèses sur l'orientation des molécules d'eau dans la maille cristalline.

Les chlorures de calcium et de strontium sont isomorphes; ils cristallisent dans le système rhomboédrique. La maille élémentaire contient une seule molécule de Cl_2Ca, 6 H_2O ou Cl_2Sr, 6 H_2O. D'après Jensen [1], ces deux sels appartiendraient au groupe de symétrie D_3^2 (C^{321}). Ce groupe est compatible avec le pouvoir rotatoire et la piézoélectricité. Nous avons pu mettre en évidence ce dernier phénomène, ce qui confirme la symétrie proposée par cet auteur.

Les spectres de Raman d'un monocristal taillé en parallélépidède rectangle OXYZ, dont deux faces sont orthogonales à l'axe ternaire OZ, ont été étudiés en lumière naturelle et polarisée, l'axe ternaire étant placé successivement suivant les trois axes du trièdre d'observation.

Pour les vibrations internes de la molécule d'eau, auxquelles nous limitons nos résultats, nous donnons les fréquences $\Delta\nu$ des raies observées, exprimées en cm^{-1}, leur largeur l, le type de symétrie (notation de Placzek), et les valeurs relatives des carrés des coefficients des tenseurs de polarisabilité dérivé rapportées à $I_{ZX} = 100$ pour la raie de fréquence 3418 ou 3417 cm^{-1}.

Chlorure de strontium hexahydraté.

$\Delta\nu$	1663	3383	3418	3438
l	Fine	35	32	40
Type	E	E	E	A
Intensité......	–	$I_{XY} \simeq 50$ $I_{ZX} \simeq 0$	$I_{XY} \simeq 0$ $I_{ZX} \simeq 100$	$I_{XX} \simeq 100$ $I_{ZZ} \simeq 150$ $I_{XY} \simeq 150$ à 80

Chorure de calcium hexahydraté.

$\Delta\nu$	1663	3387	3417	3432
l	Fine	?	38	30
Type	E	E	E	A
Intensité......	–	$I_{XY} \simeq 20$? $I_{ZY} \simeq 0$	$I_{XY} \simeq 0$ $I_{ZX} \simeq 100$	$I_{XX} \simeq 340$ $I_{ZZ} \simeq 150$ $I_{XY} \simeq 250$ à 115

Nous avons pensé que la raie de type A et de fréquence 3438 cm^{-1} (pour Cl_2Sr, $6H_2O$) ou 3432 cm^{-1} (pour Cl_2Ca, $6H_2O$) avait une polarisation anormale. On a constaté également une telle anomalie pour la calcite [2] et pour le fluosilicate de zinc hexahydraté [3].

Les vibrations fondamentales de la molécule d'eau ν_1, ν_2 et ν_3 donnent naissance chacune, par couplage dans le cristal, à une raie de type A et une raie de type E actives en diffusion. Comme dans la structure de Jensen on distingue deux familles de molécules d'eau O_I et O_{II}, on aurait pu s'attendre à trouver 12 raies Raman. Nous n'en avons observé que quatre.

A partir des données des rayons X de Jensen, nous avons cherché à déterminer une orientation des molécules d'eau qui s'accorde avec les faits observés et dans laquelle les molécules d'eau gardent leur axe binaire. D'autres orientations sont d'ailleurs concevables mais ne permettent pas de conserver cet axe.

Soient Ou, la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{HOH}$, Ov, la bissectrice extérieure et Ow, l'axe perpendiculaire aux deux précédents.

Les éléments des tenseurs de polarisabilité dérivés des vibrations fondamentales de la molécule d'eau s'expriment en fonction des coefficients ε_{uu}, ε_{vv}, ε_{ww} et ε_{uv}; les valeurs de ces coefficients sont obtenues en prenant celles des coefficients a et b du tenseur donné par Chapelle et Galy [4] pour une molécule d'eau d'angle $\widehat{HOH} = 2\alpha$.

Quand on rapporte ces tenseurs théoriques aux axes du cristal, on peut comparer, pour différentes hypothèses, les coefficients des tenseurs calculés avec ceux des tenseurs expérimentaux.

Première hypothèse. — Nous avons supposé que les deux atomes d'hydrogène de chaque famille de molécules d'eau étaient attirés par les deux atomes de chlore les plus proches.

Pour les atomes d'oxygène O_I, la distance $O_I—Cl = 3,17$ Å. La molécule d'eau, d'angle $\widehat{HOH} = 132^\circ$, est inclinée de 38° environ sur le plan (III) perpendiculaire à l'axe ternaire.

Pour les atomes d'oxygène O_{II}, la distance $O_{II}—Cl = 3.10$ Å. La molécule d'eau, d'angle $\widehat{HOH} = 97^\circ$, est inclinée de 8° environ sur le plan (III).

Deuxième hypothèse. — Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène O_I forment une molécule d'eau dont la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{HOH}$, supposé égal à 105°, est parallèle à l'axe binaire OX; le plan de la molécule d'eau est le plan ZX.

La molécule d'eau $HO_{II}H$ est supposée située dans un plan parallèle à l'axe ternaire. Nous avons pris, pour effectuer les calculs, l'angle $\widehat{HO_{II}H} = 94^\circ$; cette valeur est celle de l'angle $\widehat{Sr—O_{II}—Sr}$.

Comme on n'observe que trois raies vers 3000 cm^{-1} au lieu de huit prévues théoriquement, il est vraisemblable que les vibrations de chacune des familles donnent des raies de même fréquence dont les intensités s'ajoutent. Les résultats des calculs sont exposés dans les tableaux suivants :

		HO$_I$H. Hypothèse I. $\varepsilon_{uu}<\varepsilon_{vv}$.	HO$_I$H. Hypothèse I. $\varepsilon_{uu}>\varepsilon_{vv}$.	HO$_I$H. Hypothèse II. $\varepsilon_{uu}<\varepsilon_{vv}$.	HO$_I$H. Hypothèse II. $\varepsilon_{uu}>\varepsilon_{vv}$.	HO$_{II}$H. Hypothèse I. $\varepsilon_{uu}<\varepsilon_{vv}$.	HO$_{II}$H. Hypothèse I. $\varepsilon_{uu}>\varepsilon_{vv}$.	HO$_{II}$H. Hypothèse II. $\varepsilon_{uu}<\varepsilon_{vv}$.	HO$_{II}$H. Hypothèse II. $\varepsilon_{uu}>\varepsilon_{vv}$.
ν_1 A	I_{ZZ} ...	1,38	0,476	3,35	1,75	0,34	0,34	2,73	2,25
ν_1 A	I_{XX} ...	1,62	2,29	0,90	1,44	2,45	2,45	1,07	1,24
ν_1 E	I_{XY} ...	0,07	0,27	0,070	0,20	0,33	0,33	0,11	0,41
ν_1 E	I_{ZX} ...	0,32	0,012	0	0	0,04	0,04	0	0
ν_3 E	I_{XY} ...	0,18	0,18	0	0	0,43	0,43	0	0
ν_3 E	I_{ZX} ...	0,10	0,10	0,46	0,46	0,01	0,01	0,49	0,49

		Hypothèse I. Somme des intensités $\varepsilon_{uu}<\varepsilon_{vv}$.	Hypothèse I. Somme des intensités $\varepsilon_{uu}>\varepsilon_{vv}$.	Résultats. $Cl_2Ca, 6H_2O$.		Résultats. $Cl_2Sr, 6H_2O$.		Hypothèse II. Somme des intensités $\varepsilon_{uu}<\varepsilon_{vv}$.	Hypothèse II. Somme des intensités $\varepsilon_{uu}>\varepsilon_{vv}$.
ν_1 A	I_{ZZ} ...	1,73	0,82	150	3432 cm^{-1}	$\simeq$ 150	3438 cm^{-1}	6,08	4,00
ν_1 A	I_{XX} ...	4,07	4,74	340		$\simeq$ 100		1,47	2,68
ν_1 E	I_{XY} ...	0,40	0,60	0	3417 »	$\simeq$ 50	3383 »	0,18	0,61
ν_1 E	I_{ZX} ...	0,36	0,05	100		$\simeq$ 0		0	0
ν_3 E	I_{XY} ...	0,61	0,61	20	3387 »	$\simeq$ 0	3418 »	0	0
ν_3 E	I_{ZX} ...	0,11	0,11	0		$\simeq$ 100		0,95	0,95

Ces tableaux montrent que la deuxième hypothèse est la plus compatible avec l'expérience pour $Cl_2Sr, 6H_2O$ tandis que c'est la première hypothèse qui donne le meilleur accord, d'ailleurs médiocre, avec les résultats de Cl_2Ca, $6\,H_2O$.

Dans le premier cas, les fréquences 3432 et 3417 cm^{-1} doivent être attribuées à la vibration ν_1 de l'eau et 3387 cm^{-1}, à ν_3. Dans le deuxième cas, les fréquences 3438 et 3383 cm^{-1} doivent être attribuées à ν_1 et 3418 cm^{-1} à ν_3. Les fréquences 1663 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation ν_2 de l'eau dans les deux cas.

Il est cependant difficile d'admettre des orientations aussi différentes pour les deux cristaux étudiés, car les fréquences sont très analogues et doivent certainement provenir des mêmes vibrations de l'eau. La seule différence importante entre ces cristaux réside dans la valeur des rayons ioniques : $r_{Ca}=1,06$ Å et $r_{Sr}=1,27$ Å.

D'autre part, la structure dans laquelle les molécules d'eau seraient dans des plans parallèles à l'axe ternaire paraît difficilement acceptable car, le cristal se clivant facilement suivant un plan (III) perpendiculaire à l'axe ternaire, il est plus logique d'admettre que les molécules d'eau relient entre elles les différentes colonnes de Sr-Sr-Sr ou Ca-Ca-Ca. Il semble donc, en conclusion, et malgré les résultats tirés des spectres Raman, que la première hypothèse est la plus vraisemblable à la fois pour $Cl_2Sr, 6\,H_2O$ et Cl_2Ca, $6\,H_2O$.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) *Math. Physiske Meddelelser Ac. Copenhague*, **12**, n° 9, 1939-1940, p. 24.

(2) L. Couture-Mathieu et J. P. Mathieu, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1868.

(3) A. Weil-Marchand, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 509.

(4) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1653.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre de fluorescence quasi hydrogénoïde (exciton) de sulfure de cadmium pur à* 20° K. Note (*) de M. **Edmond Grillot**, Mme **Marguerite Grillot**, MM. **Paul Pesteil** et **Adnan Zmerli**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Nous avons étudié la fluorescence à 20° K de certains cristaux de sulfure de cadmium obtenus par sublimation avec fort gradient de température. Dans la région bleue du spectre, l'émission comporte six raies dont les fréquences vérifient une loi de série d'atome quasi hydrogénoïde, qui semblent correspondre aux niveaux 3 à 8 d'un exciton.

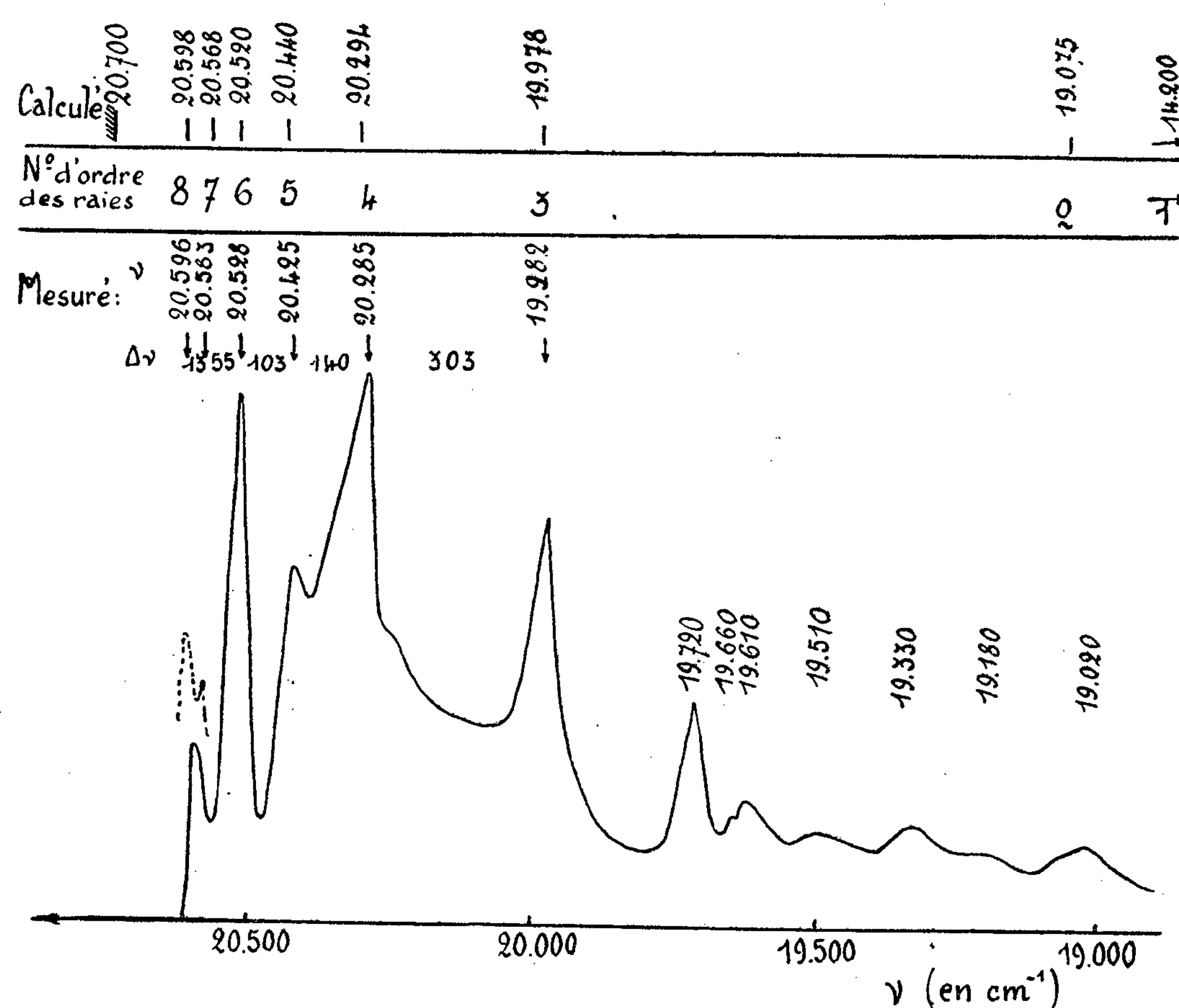
Dans une récente Note, l'un de nous a décrit une nouvelle méthode d'obtention par sublimation de gros monocristaux de sulfure de cadmium (1). Au cours de ces préparations, d'autres cristaux de sulfure de cadmium, ayant la forme d'aiguilles, ont été également recueillis dans les régions relativement froides du four tubulaire (600-700°). Leur fluorescence à la température de l'hydrogène liquide s'est montrée très différente de celle d'autres échantillons de sulfure de cadmium pur, préparés par diverses méthodes.

A la température ordinaire, ces cristaux n'étaient pas fluorescents. Nous les avons étudiés à basse température en les plaçant dans un tube disposé dans un cryostat précédemment décrit (2). Excités par l'ultraviolet proche, ils ne présentaient pas dans l'azote liquide la belle fluorescence verte habituelle, observée sur les autres échantillons, mais seulement une très faible fluorescence jaunâtre. Dans l'hydrogène liquide, la luminescence, encore faible, a été examinée au spectrographe à plusieurs reprises, sur des cristaux différents. Nous avons ainsi constaté qu'elle comporte toujours une bande rouge étalée au delà de 5 900 Å, une bande verte très peu intense et surtout, dans la région bleue, six raies dont certaines sont particulièrement fines.

La courbe ci-jointe reproduit le microphotogramme d'un cliché obtenu avec une pose moyenne. La partie pointillée, située au-dessus de la raie de plus courte longueur d'onde indique un dédoublement de cette raie, que nous avons observé pour une pose plus longue et une fente plus fine. Comme on le voit, la distance entre les raies diminue au fur et à mesure qu'elles s'approchent de la limite d'absorption optique du cristal (environ 20 700 cm^{-1}). En première approximation, leur fréquence vérifie la loi de série d'un atome quasi hydrogénoïde :

$$\nu_n = A - \frac{B}{n^2}.$$

avec ν en nombre d'onde : $A = 20\,700\,\text{cm}^{-1}$, compatible avec les résultats de l'étude de l'absorption optique, $B = 6\,500\,\text{cm}^{-1}$ et n, numéro d'ordre de la raie considérée, allant de 3 à 8. Sur la figure, au-dessus des valeurs mesurées à quelques cm^{-1} près pour chacune des raies, nous avons porté les valeurs calculées à partir de cette formule. On voit que les écarts entre les deux séries de nombres restent assez faibles. Les plus grands apparaissent d'ailleurs pour des raies peu intenses (5 et 7) situées à côté de raies beaucoup plus intenses, ce qui peut être la cause d'un léger déplacement du maximum apparent de noircissement de la plaque.



Microphotogramme des parties bleue et verte du spectre d'émission fluorescente à 20° K de certains cristaux de SCd pur obtenus par sublimation. Au-dessous du numéro d'ordre des raies bleues : fréquences mesurées en cm^{-1}. Au-dessus du numéro d'ordre des raies bleues : valeurs calculées à partir de la formule.

Les fréquences des raies d'émission 8, 7, 6 et 5 diffèrent peu de celles de certaines des raies d'absorption les plus intenses de la structure complexe du sulfure de cadmium étudiée à 4° K par E. F. Gross et M. A. Iacobson [3]. Ces faits expérimentaux nous semblent réellement établir pour la première fois l'existence d'une émission de fluorescence du type exciton, alors que jusqu'à présent, le type quasi hydrogénoïde n'était apparu que dans les spectres d'absorption.

Les niveaux 1 et 2 de cet exciton, qui d'après la formule ci-dessus devraient correspondre respectivement à $14\,200$ et $19\,725\,\text{cm}^{-1}$, n'apparaissent pas nettement dans l'émission. Il est à signaler que dans les spectres d'absorption, non seulement les niveaux 1 et 2 n'apparaissent pas non plus, mais les niveaux 3

et 4 font également défaut. L'absence des raies 1 et 2 est d'ailleurs assez fréquente en absorption pour de nombreux cristaux.

La très faible intensité de la bande verte, signalée ci-dessus, dénote que la concentration des centres responsables de cette émission verte est bien inférieure dans ces cristaux à celle existant dans les autres échantillons de sulfure de cadmium. Les transferts d'énergie jusqu'à ces centres sont donc beaucoup plus difficiles. Il nous semble probable que c'est la raison pour laquelle l'émission de l'exciton se manifeste beaucoup plus intensément dans ces cristaux.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) E. GRILLOT, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 779.

(2) P. PESTEIL et A. ZMERLI, *Ann. Phys.*, **10**, 1955, p. 108.

(3) *Dokl. Acad. Sc. U.R.S.S.*, **102**, 1955, p. 485.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions en émulsion.*

Note de M. **André Viallard**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Dans une précédente Note [1] nous avons donné les premiers résultats d'une étude cinétique de l'hydrolyse de l'acétate d'isoamyle en émulsion dans des solutions diluées de soude. Nous avons montré que, dans les conditions de nos expériences (avec une agitation très efficace), cette réaction est d'ordre 1 en fonction du titre de la soude, et que les variations de l'aire interfaciale sont alors sans effet. Pour expliquer ces résultats, nous avions alors émis l'hypothèse d'une réaction ayant lieu essentiellement dans la phase aqueuse, cette phase restant constamment saturée en ester par suite de l'efficacité du système dispersant utilisé. (La vitesse de dissolution devant être grande devant la vitesse de réaction proprement dite.) Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse.

Soit x la concentration instantanée de la soude exprimée en molécules-grammes par litre de phase aqueuse.

Soit y la concentration de l'ester dissous, exprimée elle aussi en molécules-grammes par litre de phase aqueuse.

A un instant donné, et pour une température T, la vitesse de disparition de la soude pourra s'exprimer ainsi :

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 xy.$$

Si la phase dispersante reste constamment saturée en ester, on aura

$y = a$ (a mesurant la solubilité de l'ester dans la phase aqueuse),

et

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 ax = -k_1 x \qquad \text{(la réaction est alors d'ordre 1),}$$

avec

$$k_1 = k_2 a.$$

C'est cette dernière relation que nous avons cherché à vérifier à différentes températures.

La constante k_2 a déjà fait l'objet de déterminations en milieu homogène en dépit de la faible solubilité de l'acétate d'isoamyle ([2]).

k_1 est tirée de nos propres expériences en milieu émulsifié par la méthode précédemment citée.

Quant à a, nous nous sommes attaché à le déterminer à diverses températures.

Détermination de la solubilité de l'ester. — Un excès d'ester est violemment agité avec de l'eau distillée à l'intérieur d'un ballon plongé dans une cuve thermostatée, et sous atmosphère d'azote. L'émulsion réalisée passe alors grâce à un système d'aspiration utilisant une trompe à eau dans un réservoir, lui aussi à l'intérieur du thermostat, puis tombe sur un filtre à grain très fin, préalablement imprégné d'eau distillée. Les deux phases se séparent alors, l'ester étant retenu par la fibre humide qu'il ne mouille pas. La phase aqueuse peut ensuite être recueillie sous le filtre, elle aussi par aspiration.

Un volume déterminé de cette solution est alors abandonné avec une quantité connue de soude. La saponification terminée on dose la soude, et par différence avec la teneur initiale on détermine la solubilité de l'ester.

Des mesures ont été faites avec différentes durées d'agitation pour s'assurer que l'équilibre de saturation était bien atteint. D'autres ont été faites avec différentes durées de saponification pour être sûr d'avoir une saponification totale.

Des valeurs de a ainsi déterminées, et des valeurs de k_2 calculées pour les températures de nos expériences à partir de l'équation empirique

$$\log_{10} k_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

qui représente les résultats expérimentaux de Smith et Olsson ([2]), il est possible de déterminer $k_1 = a k_2$.

Le tableau suivant permet une comparaison entre les nombres ainsi calculés et ceux obtenus avec nos expériences en milieu hétérogène.

Températures (°C)	5.	10.	18.	25.
$10^4 \times k_1 (s^{-1})$ calculé	4,35	6,00	8,60	11,85
$10^4 \times k_1 (s^{-1})$ mesuré	4,33	5,83	8,50	11,70
$\frac{\Delta k_1}{k_1}$ (%) calculé	0,5	2,8	1,2	1,3

La concordance est donc satisfaisante.

(*) Séance du 26 mars 1956.

([1]) A. VIALLARD, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 113.

([2]) *Z. Phys. Chem.*, **118**, 1925, p. 99.

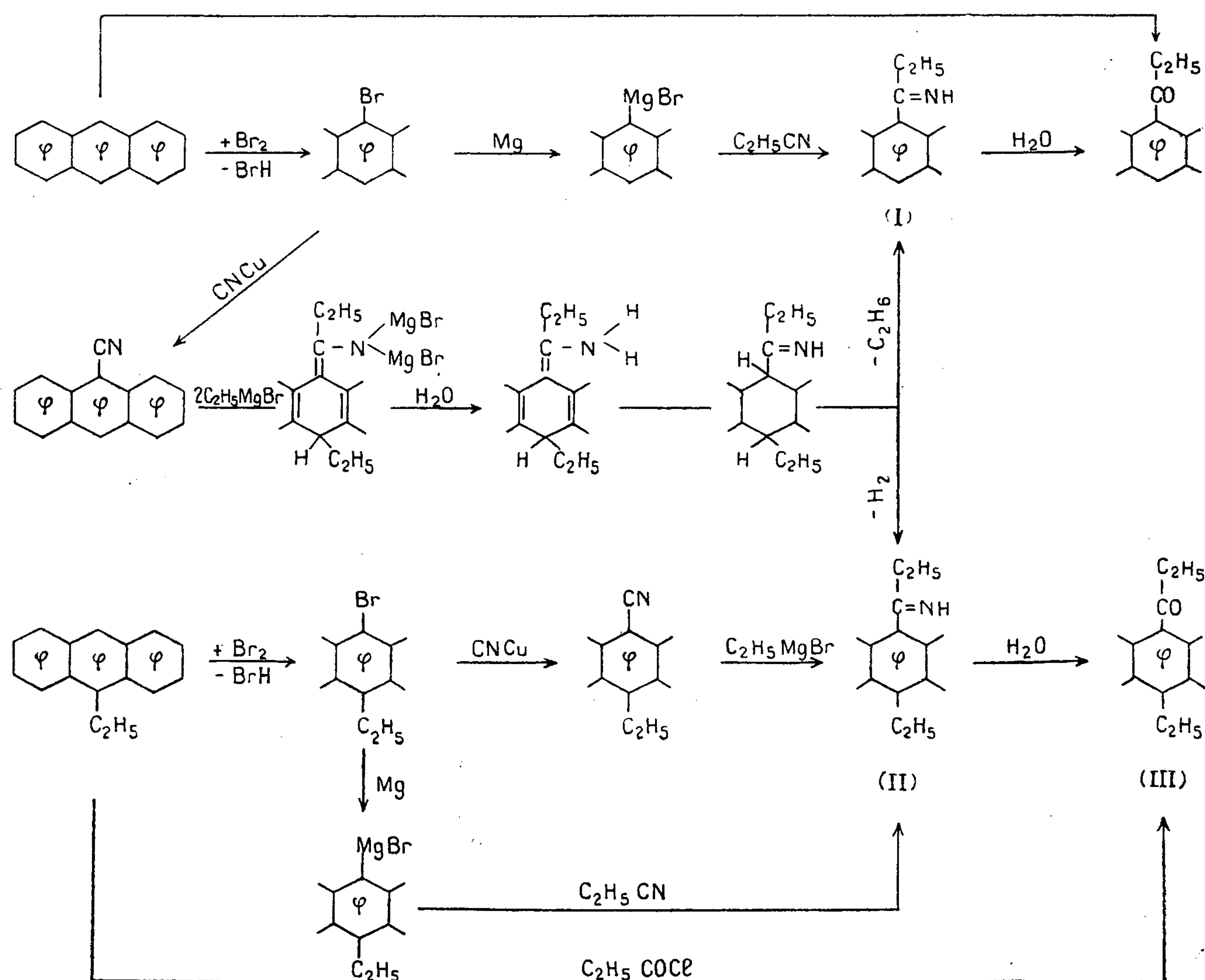
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9 anthracène.* Note (*) de M. **Robert Lalande**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9 anthracène conduit à la formation de deux composés basiques : l'imine normale déjà signalée par MM. R. Calas et J. Deschamps ([1]), et une imine dérivée de la précédente par substitution d'un groupe éthyle sur le second sommet méso.

Dans une Note précédente ([2]), nous avons indiqué que la condensation du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9 anthracène conduisait à la formation de deux stéréoisomères dihydrodimères du cyano-9 anthracène ainsi qu'à des produits basiques dont la nature restait à élucider.

Ces derniers sont au nombre de deux : l'imine normale (I) qui se forme en très faible quantité (moins de 10 %), et une imine (II), dérivée de la précédente, beaucoup plus abondante (environ 35 %).

L'obtention des imines peut s'expliquer par une double fixation du magnésien en 1.2 et en 1.6 aux extrémités du système conjugué, suivie à l'hydrolyse d'une élimination d'éthane et d'hydrogène, la présence de ce dernier ayant été décelée en proportions importantes.



La synthèse de ces imines a été effectuée par diverses voies :

1° Condensation du propane nitrile sur les magnésiens du bromo-9 et de l'éthyl-9 bromo-10 anthracène;

2° Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éthyl-9 cyano-10 anthracène.

Dans tous les cas, l'hydrolyse des imines en milieu chlorhydrique vers 150° conduit aux cétones correspondantes qui peuvent être préparées par action directe du chlorure de propionyle sur l'anthracène et l'éthyl-9 anthracène.

(*Imino*-9_1 *propyl*)-9 *anthracène* (I). — Chlorhydrate : non hygroscopique, insoluble dans l'acétone, F vers 225°; trouvé %, Cl 13,06; calculé %, Cl 13,20. Picrate : F 243-245°; trouvé %, C 60,06, H 3,91, N 12,19; calculé %, C 59,74, H 3,90, N 12,12.

Éthyl-9 (*imino*-10_1 *propyl*-)-10 *anthracène* (II). — Chlorhydrate : très hygroscopique, soluble dans l'acétone. Picrate : F 232-234°; trouvé %, C 60,52, H 4,44, N 11,95; calculé %, C 61,22, H 4,49, N 11,43.

Éthyl-9 *propylone*-10_1 *anthracène* (III). — Cristaux jaunes clairs, fluorescents, F 152-153°; trouvé %, C 86,75, H 6,77, O 6,19; calculé %, C 87,02, H 6,87, O 6,11.

En conclusion, l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9 anthracène est essentiellement anormale; l'imine normale est toujours obtenue en faible quantité.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1035.

(2) R. Calas et R. Lalande, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2239.

(3) R. Lalande, *Thèse*, Bordeaux, 1955.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polarographie des composés hétérocycliques à fonction latérale réductible*. Note (*) de MM. **Jean Tirouflet**, **Pierre Fournari** et **Jean-Paul Chané**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le comportement polarographique fait ressortir une grande analogie entre les dérivés du thiophène et les composés aromatiques correspondants pour les fonctions $-NO_2$, $-CHO$, $-COCH_3$, $CH=NOH$, $-C(CH_3)=NOH$. L'iodothiophène et les pyridinaldéhydes présentent par contre des particularités propres.

Les données physicochimiques comparées des séries benzénique et hétérocycliques sont relativement peu nombreuses. On peut envisager ce problème sous les deux aspects suivants : *a*. comparaison directe des dérivés monosubstitués des différentes séries; *b*. comparaison de l'évolution de la réactivité d'un même groupement fonctionnel sous l'influence de perturbations électroniques créées par des substituants identiques. Les méthodes utilisées dans ce

but peuvent relever de la statique chimique ou de la cinétique chimique. Si l'on admet que la réduction polarographique se ramène à une *substitution nucléophile* il semble logique de comparer tout d'abord le comportement polarographique des dérivés hétérocycliques à fonction latérale réductible. L'étude polarographique a été faite en solution hydroalcoolique (10 % d'alcool) tamponnée, dans toute la zone des pH comprise entre 1 et 13.

Série du thiophène. — L'évolution des polarogrammes des dérivés thiophéniques est tout à fait analogue à celle des dérivés benzéniques correspondants.

Le nitro-2 et le nitro-3 thiophène ([1]) présentent les deux vagues caractéristiques (à 4F et 2F) en milieu acide et une seule vague (à 4F) en milieu alcalin; mais, pour le nitro-2 thiophène, cette dernière vague se dédouble vers pH 10.

Le 2-thiophènaldéhyde et l'acétothiénone ont les mêmes caractéristiques que le benzaldéhyde et l'acétophénone. Les oximes correspondantes donnent, en milieu acide, des vagues bien définies (3,5 à 4F); en milieu alcalin on retrouve, pour l'acétothiénonoxime, les anomalies déjà signalées pour l'acétophénonoxime (2). Par contre, pour le 2-thiophènaldoxime il y a un simple dédoublement de la vague avec augmentation de la vague la plus négative lorsque le pH s'accroît.

Les potentiels de demi-onde observés pour quelques pH sont indiqués ci-après ($E_{1/2}$ en volts, en valeur absolue, par rapport à l'électrode au calomel saturée) :

Nature de la fonction réductible	Position sur le thiophène	Cycle substitué. Benzène. pH 2.	Cycle substitué. Benzène. pH 7,9.	Cycle substitué. Thiophène. pH 2.	Cycle substitué. Thiophène. pH 7,9.
NO_2	2	0,30	0,59	0,23	0,53
	3	–	–	0,32	0,60
I	2	–	1,65 (*)	–	1,21
CHO	2	1,00	1,38	0,99	1,38
$COCH_3$	2	1,14	1,53	1,09	1,50
$CH{=}NOH$	2	0,83	–	0,87	–
$C(CH_3){=}NOH$	2	0,95	–	0,91	–

(*) Valeur obtenue dans l'alcool à 30 %.

Seul l'iodothiophène se différencie nettement de l'iodobenzène. La faible valeur observée pour $E_{1/2}$ (pratiquement indépendante du pH) est une manifestation de la facilité de sa réduction par les agents chimiques ([3]).

Série de la pyridine. — Nous avons polarographié dans les mêmes conditions les trois pyridinaldéhydes et les trois pyridinaldoximes ([4]).

Pour les pyridinaldoximes on observe normalement une vague à 4 F parfaitement définie dans une zone très étendue de pH (de pH 1 à pH 10,2 pour le dérivé 4). En outre le dérivé 4 présente une deuxième vague (sensiblement 2 F) à des potentiels plus négatifs. La variation de $E_{1/2}$ pour la vague à 4 F lorsqu'on

passe du dérivé 3 au dérivé 4 est suffisante pour permettre un dosage facile d'un mélange de ces deux isomères.

Par contre, le comportement des pyridinaldéhydes est tout à fait anormal. En milieu acide le courant limite dépend essentiellement du pH et son coefficient de température ΔI_T est très élevé.

Nous donnons ci-après les valeurs de I/C (en $\mu A/10^{-3}$ mol g/l) et de ΔI_T (en % par degré calculé à partir de la valeur à 0°) pour le 2-pyridinaldéhyde dans les conditions expérimentales utilisées.

pH....................	2.	3,1.	4,2.	5,4.	9,1.
$\frac{I}{C}$....................	0,3	1,9	4,0	5,1	7,4
ΔI_T................	15 %	14 %	10 %	–	–

Ces données expérimentales sont caractéristiques d'un courant cinétique et l'on peut raisonnablement les interpréter dans l'hypothèse d'une hydratation de l'aldéhyde ([5]) : la forme hydratée (non réductible) doit être en effet beaucoup plus stable si la fonction aldéhyde est fixée sur l'ion pyridinium que si elle se trouve fixée sur la base libre.

Nous indiquons ci-après les valeurs observées pour $E_{1/2}$ à deux pH différents (la valeur indiquée pour l'aldéhyde est celle de la première vague) :

Position.................	2		3		4	
pH.....................	2.	4,2.	2.	4,2.	2.	4,2.
Pyridinaldoximes.....	0,69	0,73	0,82	0,92	0,64	0,65
Pyridinaldéhydes.....	0,46	0,58	0,76	0,90	(0,42)	0,54

Par rapport aux dérivés aromatiques, ces valeurs sont fortement déplacées vers les potentiels positifs.

Les détails expérimentaux et la discussion détaillée seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) P. Reynaud et R. Delaby, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1614.

(2) P. Souchay et S. Ser, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, C 175.

(3) H. D. Hartough, *Thiophène and its derivatives*, p. 214.

(4) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 109.

(5) P. Federlin, *Thèse*, Strasbourg, 1954, p. 10.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Quelques séquences peptidiques de la polymyxine* B. Note de MM. **Gérard Biserte** et **Michel Dautrevaux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'identification de plusieurs peptides formés par hydrolyse acide partielle de la polymyxine B permet de proposer un schéma structural de ce décapeptide.

La polymyxine B est un cyclodécapeptide hétéromérique constitué par les

acides aminés suivants (les proportions moléculaires sont indiquées entre parenthèses) : L-leucine (1), D-phénylalanine (1), L-thréonine (2), acide L-diaminobutyrique (5), acide D-diaminobutyrique (1) (Haussmann et Craig) ([1]); il contient en outre de l'acide (+) 6-méthyloctanoïque (Wilkinson ([2]). Nous avons retrouvé la même composition par la méthode chromatographique de Grasmann et coll. ([3]) et la structure cyclique du peptide a été confirmée par l'absence de groupes α-aminé et α-carboxylique libres (méthodes des dinitrophénylaminoacides et des thiohydantoïnes).

L'étude des séquences peptidiques a été réalisée à partir d'hydrolysats partiels acides (acide chlorhydrique 11 N à 37° C pendant 3 à 10 jours, acide chlorhydrique 5,6 N à reflux pendant des temps allant de 15 mn à 1 h). Les fragments peptidiques ont été fractionnés par couplage de méthodes séparatives comportant l'utilisation de l'électrophorèse sur papier en tampon volatil (acide acétique/pyridine de pH 3,9), la chromatographie sur papier dans le système butanol/pyridine/acide acétique/eau, la chromatographie sur charbon activé et sur colonnes d'échangeur cationique à acide sulfonique (Dowex 50) selon C. H. W. Hirs, S. Moore et W. H. Stein ([4]).

La structure des peptides isolés a été précisée par chromatographie qualitative bidimensionnelle et quantitative unidimensionnelle suivant la technique de Grassmann et coll. ([3]). Les extrémités N-terminales ont été identifiées par chromatographie sur papier des DNP-aminoacides libérés par hydrolyse des DNP-peptides (G. Biserte et R. Osteux) ([5]), ou par désamination des peptides par l'acide nitreux. Les extrémités C-terminales ont été déterminées par la méthode de Turner et Schmerzler (formation d'aminocétones) ([6]).

Les résultats obtenus peuvent être schématisés de la façon suivante.

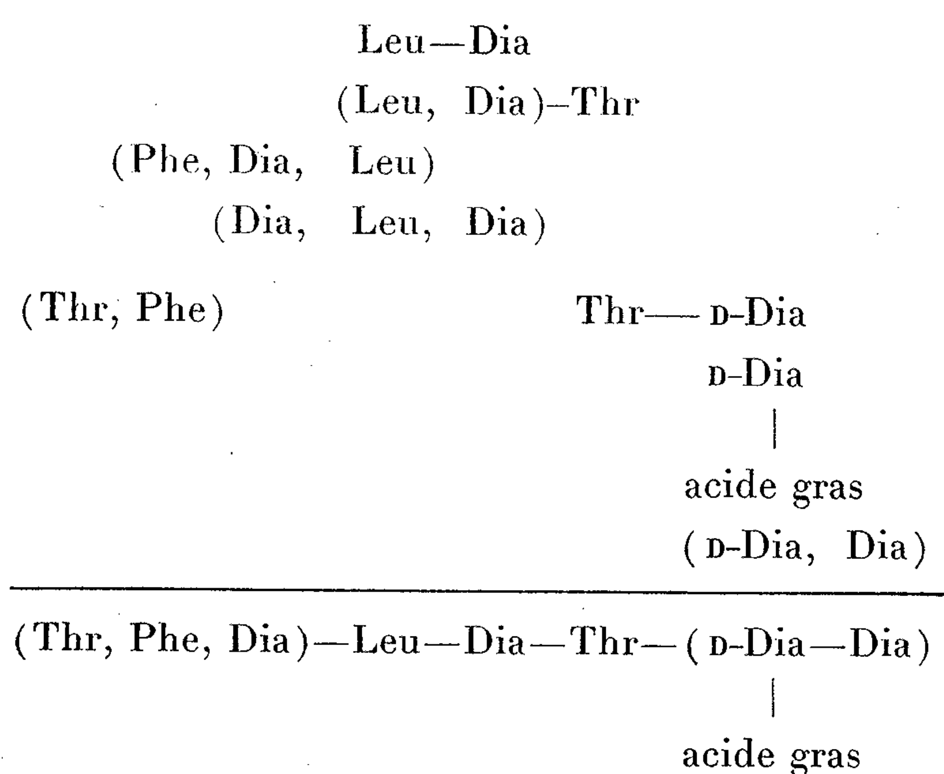
a. Amidification du groupe γ-aminé de l'acide D-*diaminobutyrique par l'acide gras*. — Bell et coll. ([7]) ont démontré que l'acide gras de la polymyxine D était attaché au groupe γ-aminé libre d'un des acides diaminobutyriques. Nous avons repris cette question pour la polymyxine B.

A partir des hydrolysats partiels acides effectués à 37°C, on peut isoler un composé qui se comporte en électrophorèse sur papier à pH 3,9 comme un acide aminé neutre et dont l'hydrolyse totale donne exclusivement de l'acide diaminobutyrique; celui-ci est entièrement désaminé par la D-acidaminodéshydrogénase du rein de Mouton. D'autre part, l'extrait éthéré de l'hydrolysat total du composé contient un acide gras identifiable par chromatographie sur papier.

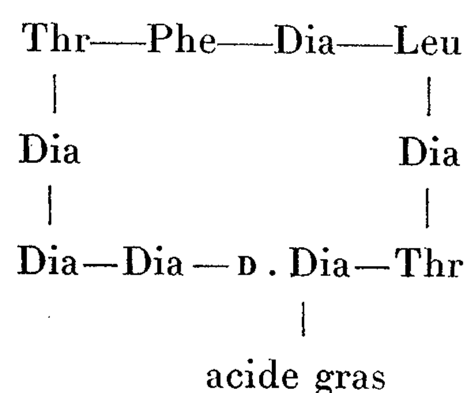
b. Dipeptide thréonyl-D-*diaminobutyrique* Thr-D-Dia). — Ce dipeptide se retrouve dans tous les hydrolysats partiels acides de la polymyxine. Après dinitrophénylation, on peut identifier la DNP-thréonine. L'acide diaminobutyrique est entièrement sous la forme D.

c. Peptides divers. — Les séquences peptidiques suivantes ont été totalement ou partiellement identifiées : Leu—Dia, (Leu—Dia)—Thr, (Thr, Phe), (Phe, Dia, Leu), (Thr, Phe, Dia) (Dia, Dia, Leu). D'autre part, dans la fraction dinitrophénylée isolée par chromatographie sur colonne de talc + Hyflo-Super-Cel de l'hydrolysat partiel acide de la DNP-polymyxine, on peut caractériser un dipeptide qni contient de l'acide diaminobutyrique dont le groupe γ-aminé est dinitrophénylé, et de l'acide diaminobutyrique non dinitrophénylé, le γ-NH_2 ayant été ici protégé par l'acide gras : il s'agit donc d'un enchaînement (D.Dia, Dia).

L'ensemble des résultats peut se schématiser ainsi :



Ces résultats partiels permettant d'envisager la structure ci-dessous :



(1) W. HAUSSMANN et L. C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 4892.
(2) S. WILKINSON, *Nature*, **164**, 1949, p. 622.
(3) W. GRASSMANN, K. HANNIG et M. PLÖCKL, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.*, **299**, 1955, p. 258.
(4) *J. Biol. Chem.*, **195**, 1952, p. 675.
(5) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1951, p. 50.
(6) R. A. TURNER et G. SCHMERZLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 949.
(7) P. H. BELL et coll., *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, **51**, 1949, p. 897.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Anomalies diélectriques du sulfate d'ammonium.* Note (*) de Mme **Lucienne Couture**, MM. **Serge Le Montagner**, **Jean Le Bot** et **André Le Traon**, transmise par M. Jean Cabannes.

Des mesures de la constante diélectrique en fonction de la température faites sur un monocristal à 25 000 MHz, confirment une forme de courbes très différente de celles obtenues pour des fréquences inférieures à 6 MHz. Essai d'interprétation de cette divergence par l'existence d'un domaine de dispersion Debye dans chacune des phases, se déplaçant par rapport au point de transition selon la fréquence de mesure.

La constante diélectrique du sulfate d'ammonium présente une brusque discontinuité à la température du changement de phase vers 224° K. Les premières études diélectriques remontent à 1939-1942 où R. Guillien ([1]) opérant entre 100 KHz et 3 MHz sur des poudres cristallines, observait à partir des basses températures (phase 2) une montée assez rapide de ε'' peu avant le point de transition, suivie en ce point par une chute brutale. Les courbes dans la phase 2 se déplacent légèrement vers les basses températures quand la fréquence diminue.

Des mesures analogues faites récemment par K. Kamiyoshi et T. Miyamoto ([2]) sur un monocristal, à 1,4 MHz, suivant l'axe *a* confirment pratiquement les formes de courbes de Guillien avec toutefois un certain désaccord sur la température de transition (237° K au refroidissement et 244° K au réchauffement avec des variations importantes suivant la vitesse). D'autres mesures faites sur des poudres par Mme M. Freymann, en ondes centimétriques (10 000 MHz) en 1951 présentaient une variation de ε'' inverse de celle trouvée par Guillien : soit à partir des hautes températures une lente montée suivie d'une chute brusque à la température de transition.

Désirant coordonner ces résultats, nous avons repris à 25 000 MHz une série de mesures de la constante diélectrique $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$ en fonction de la température en opérant sur des monocristaux taillés parallèlement aux trois directions cristallographiques *a*, *b*, *c*. L'appareillage utilisé nous permettait une vitesse thermique très faible (stabilisation possible de la température à 0,1° près entre 120 et 350° K).

Nos résultats résumés dans les courbes (*fig.* 1) sont essentiellement les suivants :

1° L'effet principal apparaît le long de l'axe *a*, c'est à lui que se rapportent les remarques ci-après.

2° Pour une vitesse de variation thermique très faible (de l'ordre de 10° par heure) la discontinuité est extrêmement brutale et ne s'étend pas sur un intervalle de plus de 0,3°. La température moyenne de transition est 224° K.

3° Le phénomène est identique au réchauffement et au refroidissement pour des vitesses très faibles, l'hystérèse thermique observée ne dépasse pas 1° et est

de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. La forme de la courbe obtenue confirme les résultats de Mme Freymann en ondes centimétriques.

4° Enfin, pour des vitesses de refroidissement extrêmement grandes (1° par seconde), on peut observer un retard à la transition de l'ordre de 20 à 40°. Dans ce cas, où l'on peut parler de la phase 1 « trempée » à basse température, ε'' continue à croître jusqu'au point de transition (*fig.* 1, portion *m* de la courbe).

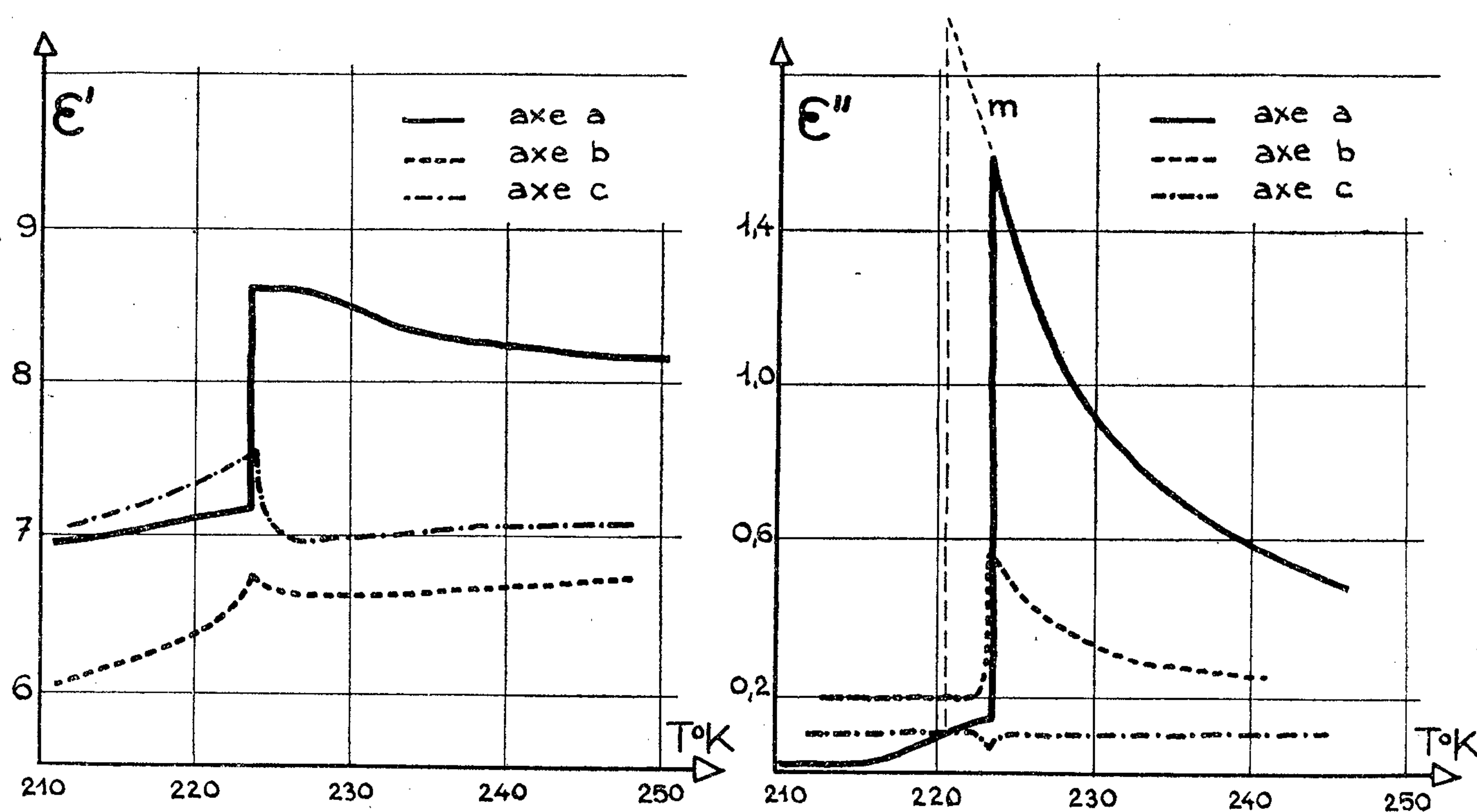


fig 1

Nous pensons que l'ensemble de ces résultats peut s'interpréter de la façon suivante, en supposant des phénomènes de relaxation diélectrique différents dans chacune des phases :

La phase 2 du cristal, stable à basse température, correspond à un ordre plus grand des ions ammonium que celui de la phase 1 de haute température.

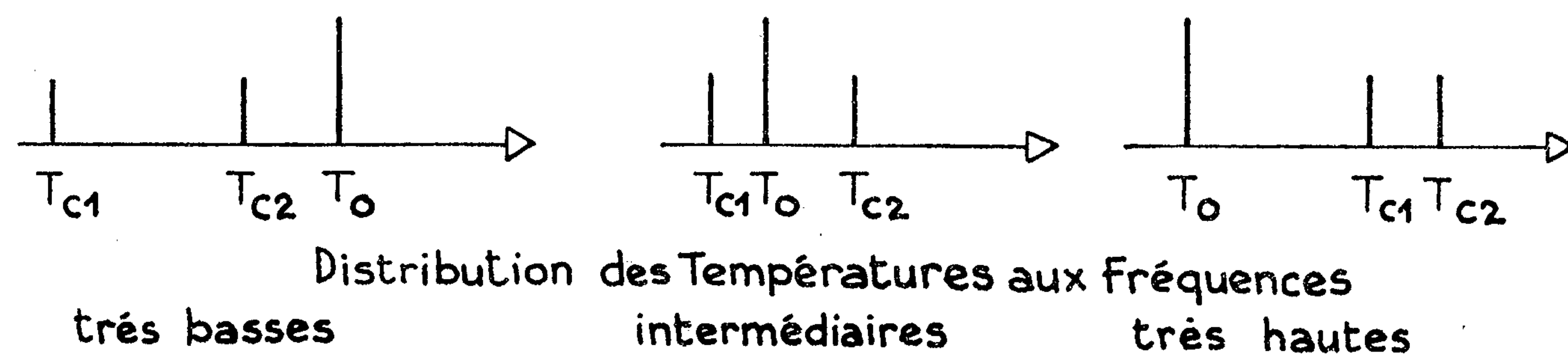
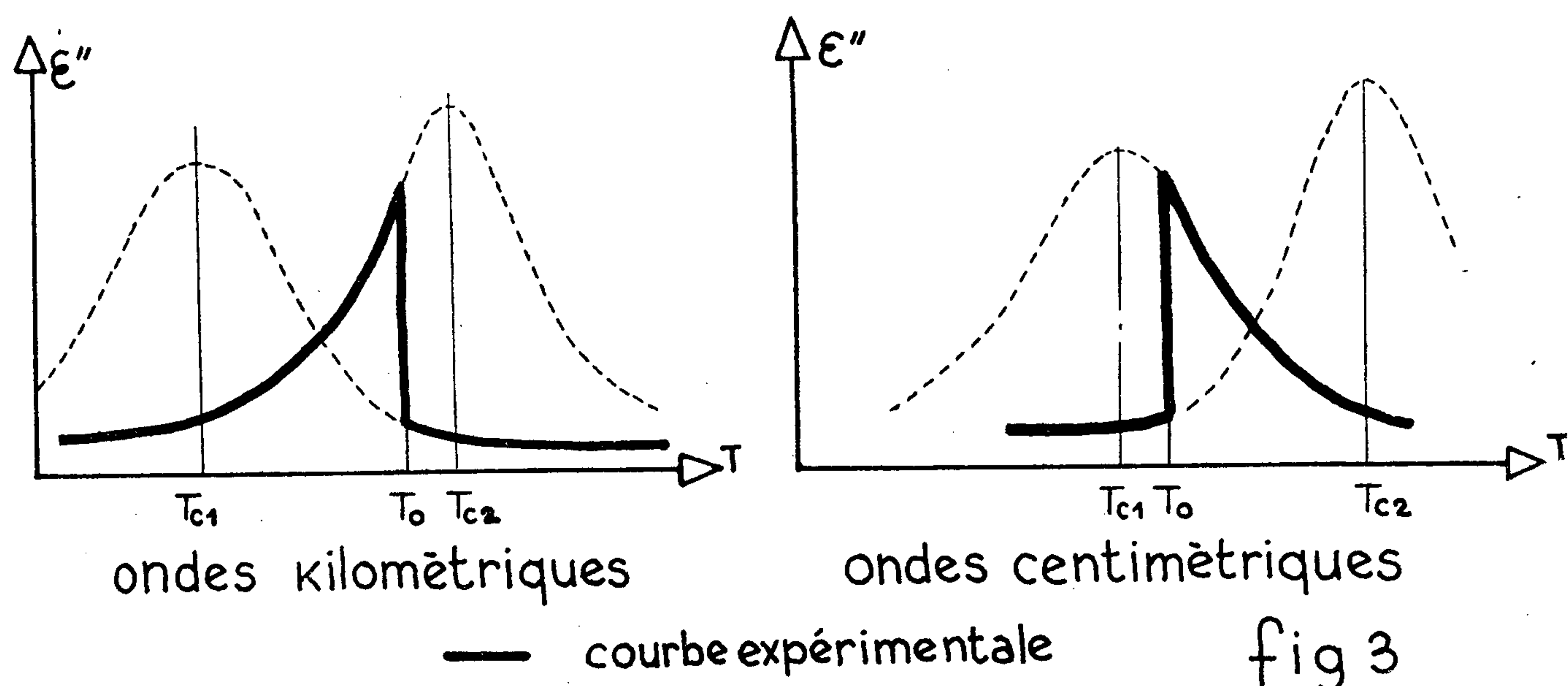


fig 2

L'énergie d'activation est donc plus grande dans la phase 2 que dans la phase 1 et, à une fréquence donnée, la température critique de Debye, T_{c2}, relative à la

phase 2 sera plus grande que celle, T_{c1}, relative à la phase 1. Expérimentalement, on observera donc zéro ou une seule température critique suivant les positions respectives de T_0, T_{c1} et T_{c2}. Comme T_c est une fonction croissante de la fréquence, on a les schémas possibles de la figure 2.

La première partie de cette hypothèse paraît confirmée par le déplacement des courbes de Guillien en fonction de la fréquence, et surtout par un résultat de S. T. Bayley (³) qui, opérant à fréquence beaucoup plus basse (3 KHz) sur de la poudre observe effectivement le maximum de ε'' vers 208°K. Notre observation de la partie *m* de la courbe (*fig.* 1) à 25 000 MHz (*cf.* § 4) s'accorde également bien avec le schéma de principe (*fig.* 3) qui explique les formes de courbes obtenues suivant la fréquence de mesure.



La variation de constante diélectrique au point de transition est également marquée, quoique plus faible, suivant les deux autres axes : les courbes présentent, qualitativement au moins, la même allure que celles de « basse fréquence » relatives à l'axe *a*. Ceci peut s'expliquer en supposant une énergie d'activation le long de ces axes supérieure à celle relative à l'axe *a*.

(*) Séance du 26 mars 1956.
(¹) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 980; *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 334.
(²) *J., Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 756.
(³) *Trans. Far. Soc.*, 47, 1951, p. 518.

GÉOLOGIE. — *L'allochtone dans le bassin de la Brigue de Tende.* Note de M. **Marcel Lanteaume**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans le bassin de la Brigue, au-dessus du Flysch associé à l'autochtone ou au parautochtone étudiés précédemment (¹), on observe la continuation des accidents définis au Nord et à l'Est de Tende (²). Les unités III et IV qui avaient

alors été individualisées sont bien développées, peu disjointes dans le Flysch, comme dans le Rio Freddo. Il est possible de préciser leur rapport avec le Flysch de l'Unité II. Le Flysch à Helminthoïdes, Unité V, constitue le massif du Bertrand et celui du Saccarel. Son indépendance tectonique sur les unités qui lui sont subordonnées est manifeste.

Unité III. — Elle est composée par une série qui comprend : à la base, des marno-calcaires sénoniens, datés par des Rosalines. Ils sont fortement écrasés et surmontés par des calcaires bleutés à *N. aturicus*, *N. millecaput*, *N. helveticus* et à Orthophragmines. Cette faune date le Lutétien supérieur. Il leur fait suite des couches gréseuses claires qui paraissent les raviner. Celles-ci comportent des grandes Nummulites (*N. aturicus*) assez rares et fortement corrodées (certainement remaniées) de nombreuses petites striées en bon état (*N. Striatus*). Les Orthophragmines qui leur sont associées datent ([3]) le Lutétien terminal ou la base du Bartonien. J'attribue ces niveaux à la base du Bartonien. On passe vers le haut en continuité à un Flysch finement lité qui admet localement des niveaux peu épais (30-50 cm) à grandes Nummulites, Algues et Orthophragmines remaniées.

Cette série se suit de la cote 1828, au Nord de la Baisse de la Crocette à Colle Ardente. Les calcaires lutétiens donnent lieu à la falaise de Chambeuil, et au Sud du Vallon du Troupeau, aux barres de 1358.

Au-delà, cette unité est à nouveau morcelée. Dans le versant septentrional de la cime 1509 elle est réduite à sa base crétacée fortement écrasée. Au Sud de 1509 elle disparaît. Je lui attribue dans le vallon de Bens le copeau de charriage inséré dans le Flysch au Sud des Cabanes de Gravairoles. Dans le versant ouest du Saccarel, elle est inconnue et ne réapparaît qu'à l'Est de la cime de la Mole où elle constitue les barres de 1520 prolongées vers Colle Ardente par quelques lames insérées dans le Flysch en contre-bas de la route militaire du Saccarel.

Cette Unité a été suivie depuis la cote 2220 à l'Ouest de la cime du Bec, soit sur environ 15 km. Je lui conserve le nom de Série de Riou Frei pour la commodité des exposés — du nom du petit hameau situé dans le Rio Freddo où elle a été observée pour la première fois par P. Fallot et A. Faure-Muret. La feuille géologique italienne au 1/100 000e, due à D. Zaccagna et S. Franchi, indique entre Colle Ardente et le Nord de Triora des lambeaux de Nummulitique qui pourraient s'y rapporter, ce qui laisse présager une notable extension de cette unité vers le Sud-Est.

La série de Riou Frei repose sur le Flysch autochtone ou parautochtone par un Flysch fortement écrasé qui comporte, lui aussi, des niveaux remaniés à Nummulites et à Orthophragmines du Lutétien supérieur.

Il est tout à fait comparable à celle qui complète vers le haut les calcaires nummulitiques de la Série de Riou Frei. On y observe localement des petits lambeaux de Jurassique et de Crétacé qui y sont pincés. Ce Flysch repose sur

le Flysch autochtone par une zone d'écrasement. C'est une écaille à faciès de l'Unité III coincée en avant de celle-ci.

Au revers sud de Colle Ardente se dresse un piton coté 1762. Il est constitué par deux écailles superposées comprenant du Sénonien, du Lutétien supérieur à faciès de Riou Frei, et du Flysch. Ces écailles reposent sur le Flysch parautochtone du vallon du Mont Noir et supportent par l'intermédiaire d'une zone d'écrasement intense passant au col même, le Flysch qui admet les lambeaux de la série de Riou Frei signalés ci-dessus. Je rapporte ces écailles à la série de Riou Frei et considère qu'elles sont intercalées entre elle et le parautochtone.

Unité IV. — La barre de Chambeuil est surmontée vers le haut du versant par une grande falaise qui se suit du pied de 2011 jusqu'au Sud du Vallon du Troupeau. Elle comprend des calcaires jurassiques créant la falaise cotée 1827. Ces calcaires reposent en contact anormal sur des couches plissées qui comportent du Jurassique, du Néocomien et du Sénonien datés. Dans le vallon du Troupeau le Jurassique vient directement sur le Flysch, mais sa base est jalonnée par des lambeaux de cargneules et de dolomies triasiques. Plus au Sud Est, entre les cotes 1595 et 1670, les rochers de Tuane sont constitués par des dolomies auxquelles, comme les auteurs de la feuille de Boves j'attribue un âge triasique. Elles dessinent un synclinal reposant sur le Flysch dans un berceau de cargneules broyées. Au pied de 1857, la série mésozoïque est réduite à des lambeaux de cargneules et de dolomie triasiques insérés dans le Flysch très broyé qui surmonte la lame de Crétacé supérieur de la cime 1509. Jusqu'au Colle Ardents n'apparaissent plus que quelques paquets disjoints de Jurassique et de Crétacé datés.

Unité V. — Une nouvelle série de Flysch chevauche les unités qui viennent d'être étudiées. Elle constitue le Mont Bertrand et le Mont Saccarel et est caractérisée par les couches à Helminthoïdes. Remarquablement décrite en 1915 par S. Franchi [4], elle comprend, à la base des schistes rouges et verts (10-15 m) surmontés par des marno-calcaires à pistes, puis des grès grossiers puissants de 100 à 150 m suivis par des marno-calcaires jaunâtres à Helminthoïdes. Elle est plissée en grands anticlinaux et synclinaux déversés vers le Sud-Ouest. Entre la Baisse de la Crocette et le Col de Lariée s'observe un anticlinal crevé, l'anticlinal du Puy du Cœur, allongé Nord-Ouest-Sud-Est. Les couches rouges et vertes de son cœur forment une bande que l'on suit de la cote 1595 au pied de la cascade de Gravairole. Il supporte un synclinal de marno-calcaires à Helminthoïdes correspondant au versant de Piage et au Pas du Tanarel. Les grès du flanc renversé de celui-ci constituent, en partie, le sommet du Bertrand et la ligne de crête jusqu'à la pointe de Farenge. Les couches rouges et vertes se retrouvent au Col Roux où elles représentent le cœur de l'anticlinal du Bertrand qui est couché sur le synclinal. Au revers italien, l'érosion a enlevé le flanc normal de l'anticlinal du Bertrand, partie des couches rouges, affouillé les grès du flanc renversé (réduits à quelques

reliefs allongés Sud-Ouest-Nord-Est), et mis en évidence les marno-calcaires sous-jacents. Le Saccarel est constitué par un synclinal de marno-calcaires à Helminthoïdes situé en avant de l'anticlinal du Puy du Cœur. Il est suivi vers le Sud par l'anticlinal du vallon de Broc qui coince entre lui et l'unité IV un petit synclinal de grès au revers Nord du Colle Ardente.

Entre la cote 2011 et les Cabanes de Sibaire, le contact entre l'unité à Helminthoïdes et celles qui lui sont subordonnées a lieu par le flanc renversé laminé de l'anticlinal du Puy du Cœur. Ce laminage est plus intense au Nord — où le contact avec la série mésozoïque se fait par les couches rouges et même localement par la base des grès du flanc normal — qu'au Sud, où les grès du flanc renversé ont environ 100 m d'épaisseur. La même disposition s'observe au revers occidental du Saccarel.

Conclusions. — Dans la région étudiée on ne retrouve pas le prolongement de la série du Col de Tende et des barres de Camp Boaire (Unité I). L'Unité II est réduite ou inexistante; j'ai pu attribuer le Flysch qui correspondrait à celle-ci, à la série de la zone de Riou Frei. L'Unité II repose directement sur l'autochtone ou le parautochtone. Il s'intercale localement des écailles qui peuvent être rapportées à la zone de Riou Frei : écaille du Flysch à niveaux remaniés du Lutétien supérieur, écailles de la cime 1762.

L'Unité IV est bien individualisée. Il faut noter l'apparition du Trias dans sa série.

Enfin, l'Unité V, constituée par la série du Flysch à Helminthoïdes repose, tectoniquement indépendante, sur les unités III et IV. Entièrement stérile, elle n'est pas encore datée, mais sa succession lithologique a été précisée. Il n'est pas encore possible d'évaluer les déplacements unitaires ou respectifs des séries mises en évidence, mais ainsi qu'on l'a vu ces unités se prolongent vers le Sud-Est en Italie et c'est là que l'on peut espérer trouver des précisions quant à l'ampleur des chevauchements.

(1) M. Lanteaume, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1496.
(2) P. Fallot et M. Lanteaume, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 30.
(3) Détermination de Mme M. Neumann.
(4) S. Franchi, *Boll. R. Com. Geol. Italia*, 45, 1915, p. 233.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence et les fonctions du centrosome chez les Sordariacées.* Note (*) de M. **Henri Heslot**, transmise par M. Louis Blaringhem.

L'examen cytologique d'une dizaine d'espèces de Sordariacées révèle l'existence d'un centrosome, qui paraît être responsable de l'organisation des fuseaux et de la délimitation des membranes des ascospores. L'étude de deux mutants de *Sordaria macrospora* Auersw. en apporte une confirmation expérimentale.

En utilisant la technique cytologique préconisée par Mc Clintock [1] et Cutter [2], nous avons étudié le déroulement de la méiose chez une dizaine d'espèces de Sordariacées, appartenant aux genres *Sordaria* et *Pleurage*.

Chez toutes ces espèces sans exception, nous avons reconnu la présence constante d'un centrosome. Cet élément (Feulgen négatif), extérieur au noyau, se présente sous la forme d'un petit bâtonnet incurvé. Il se divise dans l'interphase de chaque division nucléaire et les deux moitiés montent rapidement aux pôles. On constate que les deux moitiés qui se séparent restent réunies par une substance amorphe qui pourrait bien représenter la substance fusoriale. A ce stade, chaque centrosome en voie de clivage a donc l'aspect d'une structure lamellaire.

En T-3, l'asque renferme huit noyaux possédant chacun son centrosome particulier, auquel le noyau semble relié. C'est alors que chaque centrosome paraît fonctionner comme centre organisateur de la délimitation des membranes des ascospores.

En tout état de cause, nous admettons qu'on ne peut donner à cet organite le nom de centrosome que si son action dans la formation du fuseau et la délimitation des ascospores est nettement établie. La différence de forme entre cet élément en bâtonnet et le centrosome punctiforme décrit par R. Maire chez les Basidiomycètes n'est assurément pas une objection valable à l'emploi du terme centrosome, du moment que l'analogie de fonction est établie.

Grâce à l'isolement de deux mutants chez *Sordaria macrospora* Auersw. (après irradiation par les rayons X), nous sommes en mesure d'indiquer que l'organite en cause est bien responsable de la formation des fuseaux et de la délimitation des membranes des ascospores.

A. Le mutant *sps* forme des asques renfermant en général plus de 8 ascospores (jusqu'à 16). Beaucoup d'entre elles avortent et restent hyalines, au lieu de se colorer en noir comme les spores normales viables.

Le jeune asque, au lieu de renfermer un seul noyau diploïde est généralement binucléé (2 noyaux haploïdes). Dans ces conditions, il ne peut plus y avoir de méiose. Chacun des 2 noyaux subit 2 divisions mitotiques; il en résulte un asque renfermant 8 noyaux haploïdes.

En outre, les centrosomes exécutent une division supplémentaire, de telle sorte qu'au stade à 8 noyaux, l'asque renferme 16 centrosomes. A ce moment, les ascospores sont délimitées sous l'action de ces derniers. Le fait qu'il y ait 16 centrosomes pour 8 noyaux, explique qu'il se forme en général plus de 8 ascospores. Les ascospores en excès, qui sont sans noyau restent hyalines puis dégénèrent.

L'étude de ce mutant tend donc à prouver que la délimitation des ascospores est induite par le centrosome.

B. Le mutant *as* forme de jeunes asques renfermant un seul noyau diploïde. En prophase s'individualisent 2 *n* univalents (il n'y a jamais appariement des chromosomes homologues). Ultérieurement, chaque univalent se clive et les deux moitiés se rendent aux pôles. Toutefois, le fuseau fonctionne fréquemment de façon très anormale et — dans un pourcentage élevé de cas — il se reconstitue un noyau unique à 4 *n* chromosomes.

En T-1, les centrosomes se clivent, mais certains des produits de ce clivage semblent perdre contact avec les chromosomes et se retrouvent plus tard isolés dans le cytoplasme, à une distance des chromosomes qui est parfois considérable.

Il en résulte que — dans un nombre très grand d'asques — alors que des groupes de chromosomes se trouvent dépourvus de tout centrosome, certains centrosomes sont isolés dans le cytoplasme où ils continuent à se diviser indépendamment.

Les groupes de chromosomes ayant perdu leurs centrosomes sont incapables d'entrer en anaphase; ils se divisent sur place et il se forme des noyaux de restitution.

Occasionnellement, on constate que certains centrosomes ont conservé le contact avec 1 ou 2 chromosomes seulement : il se forme de petites plaques métaphasiques suivies d'anaphases.

Quand le nombre total des centrosomes atteint 8, la délimitation des ascospores (nucléées et anucléées) se produit.

L'étude de ce mutant tend donc à prouver que le centrosome est l'organisateur du fuseau.

(*) Séance du 26 mars 1956.
(1) *Amer. J. Bot.*, 32, 1945, p. 671-678.
(2) *Stain Technol.*, 21, 1946, p. 4.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure nucléaire quiescente chez quelques Abiétacées.* Note (*) de Mme **Andrée Vabre-Durrieu**, transmise par M. Henri Gaussen.

Chez les Abiétacées, les hypothèses phylétiques groupent les genres *Cedrus-Abies*, *Larix-Pseudotsuga*, *Pseudolarix-Keteleeria*, *Picea*, *Tsuga* en phylums distincts ayant pour origine des ancêtres du genre *Pinus*. La morphologie fine du noyau quiescent confirme cette hypothèse. La caryologie peut même préciser l'origine de certains phylums.

Dans la classification caryologique, les noyaux des espèces d'Abiétacées étudiées se rangent dans la classe des noyaux aréticulés à nombreux chromocentres. Cependant, l'examen détaillé de la morphologie fine du

noyau, montre des variations relatives au nombre, à la taille et à la disposition des chromocentres. Les résultats, en accord avec la phylogénie déjà connue de cette famille, indiquent des affinités probables entre différents genres.

Abies (*grandis* Lind., *nordmanniana* Link.), Cedrus *atlantica* (Endl.) Carr. — Les chromocentres sont très nombreux et très fins : 0,4 μ. Certains se groupent en amas chromatiques que je désignerai par le terme consacré de chromocentres collectifs. Ces deux catégories d'éléments se localisent intensément dans une même région du noyau, délimitant ainsi une plage très chromatique et une autre moins riche en chromocentres, entièrement dépourvue de chromocentres collectifs. La plage très chromatique est plus importante et plus riche en chromocentres collectifs dans le genre *Abies*.

Larix [*europea* DC., *laricina* (du Roi) Koch, *leptolepis* Gord.], Pseudotsuga *douglasii* Carr. — Les chromocentres sont moins nombreux que dans les genres précédents, mais sont plus gros : 0,7 μ. Ils sont dispersés régulièrement. Chez *Pseudotsuga* seulement, certains peuvent se grouper pour former des chromocentres collectifs peu nombreux.

Pseudolarix *kaempferi* (Lind.) Gord. — Les noyaux sont très riches en chromocentres très fins : 0,3 μ. Certains forment des chromocentres collectifs peu nombreux et très rapprochés pouvant atteindre 2,6 μ.

Picea [*excelsa* (Lam.) Link., *nigra* (Ait.) Link., *sitchensis* (Bon.) Carr., Tsuga *heterophylla* Sarg. — Les chromocentres mesurent de 0,5 à 0,8 μ et sont dispersés de façon un peu irrégulière. Quelques-uns se groupent en chromocentres collectifs peu nombreux dans le genre *Picea*. Dans le genre *Tsuga* au contraire, ils constituent la plus grande partie du matériel chromatique.

Tsugo-Picea *hookeriana* (Murr.) van Campo et Gaussen, l'hybride éventuel des deux genres précédents, présente aussi la même morphologie fine du noyau. Toutefois, la prépondérance des chromocentres collectifs, le rapproche davantage de *Tsuga*.

Pinus. *Sous-genre* Haplopinus. — Seules ont été observées des espèces du groupe *Cembrapinus* (*P. Armandi* Franch., *excelsa* Wall., *strobus* L.). Chromocentres et chromocentres collectifs se localisent de préférence dans une même région du noyau occupant ainsi les 4/5e environ de son volume.

Sous-genre Diplopinus. — A l'intérieur de ce groupe, différentes espèces peuvent être réunies. Elles se distinguent semble-t-il, par une augmentation progressive du nombre des chromocentres collectifs. *Pinus densiflora* S. et Z., *nigra* Link., *silvestris* L., *uncinata* Ram., *resinosa* Ait. sont pauvres en chromocentres collectifs. Les espèces *P. banksiana* Lamb., *insignis* Dougl., voient augmenter le nombre de ces éléments. Ce phénomène s'accentue chez *P. pinaster* Sol., et plus encore chez *P. sabiniana* Dougl. Enfin *P. halepensis* Mill., *canariensis* DC. et *pinea* L. présentent la plus

grande partie de leur matériel chromatique sous forme de chromocentres collectifs, les chromocentres isolés étant peu nombreux.

CONCLUSIONS. — Le matériel étudié est trop fragmentaire pour permettre des conclusions définitives. Cependant, il convient de noter déjà que la caryologie semble confirmer non seulement la systématique admise pour les Abiétacées, mais encore les hypothèses de phylogénie émises à leur sujet. En effet, la description caryologique groupe les genres *Cedrus* et *Abies*, *Larix* et *Pseudotsuga* : ils présentent des analogies de structure évidentes. Mais ils ne sont pas absolument identiques, la différence entre les genres d'un même phylum semble due à une augmentation du nombre des chromocentres collectifs : dans le phylum *Cedrus-Abies*, *Abies* est plus riche en ces éléments, dans le phylum *Larix-Pseudotsuga*, *Pseudotsuga* possède des chromocentres collectifs dont *Larix* semble dépourvu. L'évolution se ferait-elle vers l'augmentation du nombre des chromocentres collectifs ?

La caryologie isole le genre *Pseudolarix* des genres étudiés et peut-être les genres *Picea* et *Tsuga*. Ces deux genres sont considérés comme appartenant à deux phylums bien distincts, dans les hypothèses phylogéniques. Pourtant la taille des chromocentres, leur dispersion un peu irrégulière les rapprochent et ne confirment pas particulièrement cette hypothèse. Elles ne l'infirment pas non plus, car si l'augmentation du nombre des chromocentres collectifs marquait le sens de l'évolution, on pourrait penser que cette similitude nucléaire quiescente correspond à une convergence de forme des noyaux, le genre *Tsuga* restant malgré tout plus évolué puisqu'il est plus riche en chromocentres collectifs. La convergence caryologique de ces deux phylums constituerait aussi un argument en faveur des possibilités d'hybridation de ces deux genres.

Quant à l'immense genre *Pinus*, il est considéré comme l'ancêtre de tous les autres. Dans ce cas, la caryologie qui confirme déjà dans les espèces étudiées la division en sous-genre *Haplopinus* et *Diplopinus* précise aussi que le phylum *Cedrus-Abies* a eu un ancêtre ressemblant, peut-être, aux *Haplopinus*, en raison de la présence d'une plage très chromatique dans les noyaux des trois genres. Chez les *Diplopinus*, certains caractères anatomiques, morphologiques et phylogéniques ont déjà rapproché *P. halepensis*, *canariensis* et *pinea*; la caryologie fait de même.

De plus complètes observations sont nécessaires. La caryologie des *Paracembrapinus* par exemple, donnera, peut-être, des résultats plus précis sur la position du phylum *Cedrus-Abies* par rapport à *Haplopinus*. De plus, l'étude du genre *Keteleeria* demeure indispensable à côté de celle de *Pseudolarix*.

(*) Séance du 26 mars 1956.

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Stimulation d'une aire de la membrane somatique par l'activité d'un autre lieu cellulaire contigu* (*soma géant d'*Aplysia). Note (*) de Mme **Angélique Arvanitaki-Chalazonitis** et M. **Nicolas Chalazonitis**, transmise par M. Albert Policard.

Sur le soma d'*Aplysia*, l'activité rythmée sous-liminaire d'un lieu cellulaire est susceptible d'entraîner celle d'une aire somatique contiguë. Des phénomènes d'interactions électriques peuvent devenir manifestes entre deux loci somatiques en activité autoentretenue sous-liminaire.

Les activités autoentretenues observables par dérivation endocytaire dans un soma d'*Aplysia*, permettent de différencier dans certains cas, des effets de stimulation entre deux *loci* cellulaires probablement immédiatement contigus et n'appartenant pas nécessairement à des structures électrogénétiques de nature commune.

Sur les somata d'*Aplysia punctata*, après traitement ménagé par une solution de pyruvate de sodium, s'établit une activité par petites impulsions (*a*), affectant un aspect diphasique caractéristique (*fig.* 1, A). Elles

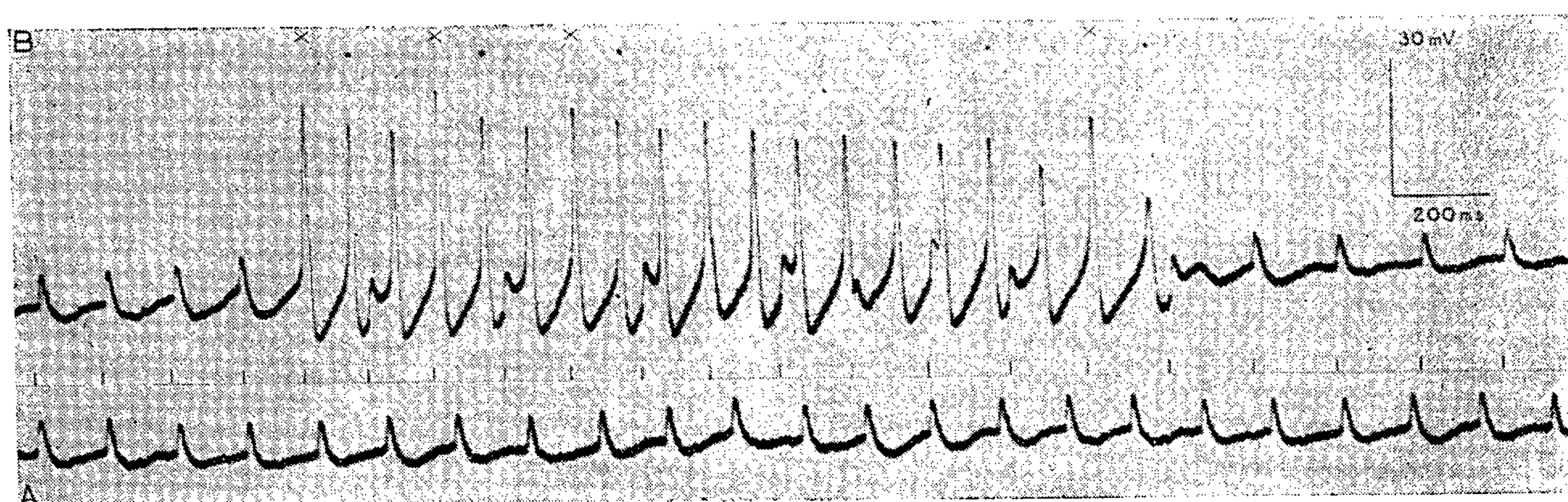


Fig. 1. — Effets de stimulation d'une aire de la membrane somatique par l'activité d'un autre lieu cellulaire contigu. Soma géant d'*Aplysia punctata*; Dérivation endocytaire; microélectrode de 1 μ.

A. Activité par impulsions *a* régulièrement autoentretenues (activité référence).

B. Décharge de sous-pointes somatiques déclenchée sur une fréquence supérieure à celle des impulsions *a*. Celles-ci s'intercaleront (aux temps signalés par les traits verticaux, sous l'enregistrement) dans la décharge de *s*-Pointes et en modifieront le décours. Signalées par (×), *s*-Pointes émises en synchronisme avec l'impulsion *a*; signalées par (o), *s*-Pointes spontanées, de genèse non perturbée par une incidence *a*. La genèse des autres sous-pointes fut perturbée par l'incidence des impulsions *a*.

se réitèrent longtemps à fréquence constante et sont susceptibles d'initier des décharges de pointes. Dans l'exemple de la figure 1, B il s'agit d'une décharge par pointes d'amplitude sous-maximale, graduée [sous-pointes (1)], à fréquence distincte de celle des impulsions *a*. Celles-ci s'intercaleront dans le décours de la décharge qu'elles initièrent; leur incidence se produira à différents instants du cycle de l'excitabilité accompagnant la sous-pointe en son lieu de genèse. Les effets se classent en trois types :

1. L'impulsion *a*, incidente au cours de la phase descendante d'une sous-pointe (*fig.* 2, A, B), de réfractivité inférieure à celle de la pointe maximale [1], [2], suscitera une extra-réponse sous-liminaire, compensant la phase d'hyperpolarisation, sur laquelle elle se superpose. En conséquence de la réfractivité supplémentaire abandonnée par une telle extra-réponse, la genèse de la sous-pointe consécutive se trouvera retardée (5 à 6 ms, *fig.* 2, A, B) et son amplitude déprimée légèrement.

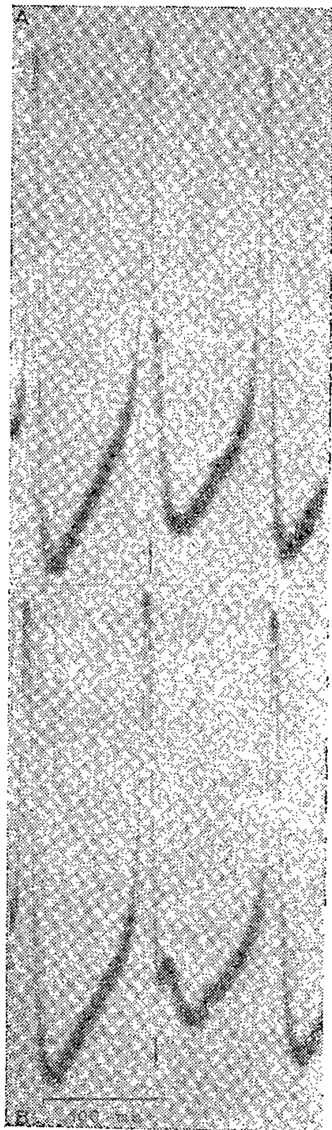


Fig. 2. *a b*

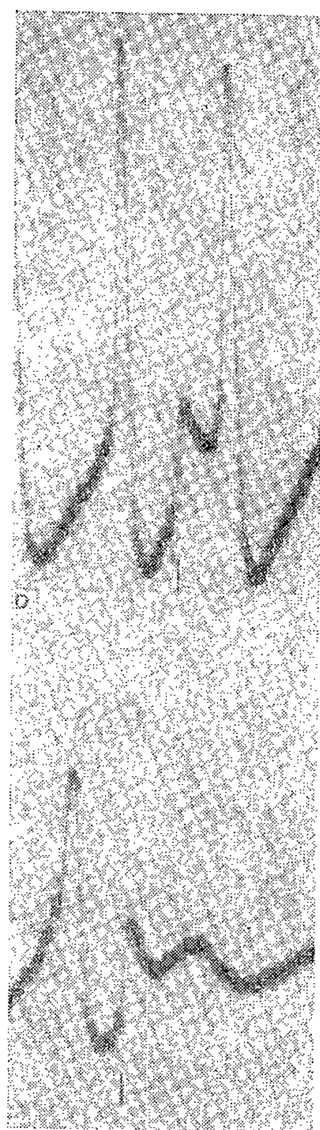


Fig. 2. *c d*

Fig. 2. — Portions agrandies de l'enregistrement de la figure 1, B.

A. L'impulsion *a*, incidente (au temps signalé par un trait vertical, au-dessous de l'enregistrement), au cours de la phase descendante d'une sous-pointe, suscitera une extraréponse, manifeste par la déformation subie par la phase d'hyperpolarisation qui se serait développée, si l'impulsion *a* ne s'était pas introduite.

B. Effets plus prononcés : l'impulsion *a* est introduite plus tard dans la phase descendante de la sous-pointe.

C. Accélération de la genèse d'une sous-pointe (5 à 6 ms) par la précession d'une impulsion.

D. L'impulsion *a* ne suscite ici qu'un prépotentiel.

2. Incidente après le maximum de la phase d'hyperpolarisation d'une sous-pointe, au cours de la dépolarisation progressante, l'impulsion *a* accélérera la genèse de la sous-pointe consécutive; celle-ci survenant avant que la phase réfractaire de la précédente soit complètement révolue, son amplitude s'en trouvera légèrement déprimée (*fig.* 2, C).

3. L'impulsion *a* entraîne avec un synchronisme parfait la sous-pointe (incidences marquées par ×, *fig.* 1, B).

Les effets reproduisent ainsi ceux de brefs stimuli électriques sous-liminaires introduits au cours de l'activité autoentretenue de l'axone de *Sepia* (2).

Enfin, dès l'entraînement de la décharge de sous-pointes, par les impulsions *a*, la fréquence de celles-ci se départit de sa constance initiale (*fig.* 1, B, comparée à 1 A), perturbation indicative de l'activation à laquelle l'aire somatique entraînée soumet en retour le lieu stimulateur.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 115-144 et 10, 1956 (sous presse).

(2) A. Arvanitaki, *Arch. Internat. Physiol.*, 52, 1942, p. 381-407.

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

ADDENDUM

(*Comptes rendus* du 27 février 1956.)

Formation du *Comité National d'Histoire et Philosophie des Sciences :*

Page 1243, 17e ligne, entre les noms de MM. Albert Châtelet et Maurice Daumas, *ajouter* celui de M. Pierre Costabel.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 AVRIL 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu le 8 avril 1956, à Paris, de M. le **GÉNÉRAL TILHO**, Membre de la Section de Géographie et Navigation. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera prononcée en l'une des prochaines séances par M. **DONATIEN COT**.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *La fonction minkowskienne complexe uniformisée éclaire la genèse des fractions continues canoniques réelles.* Note (*) de M. **ARNAUD DENJOY**.

Le système des coupures uniformisant la fonction $\varkappa(z, \alpha)$ sans diviser le demi-plan supérieur, et la loi de cheminement qu'il impose au nombre complexe z tendant vers le nombre réel x mettent en évidence la succession des réduites du développement canonique complet de x en fraction continue.

J'ai défini, et de certains points de vue étudié, la fonction $\varkappa(x, \alpha)$ dans deux Notes aux *Comptes rendus* (**194**, 1932, p. 44; **198**, 1934, p. 44). Les formules de transformation de $\varkappa(x, \alpha)$ pour x réel ont fait l'objet de mon article du *Journal de Mathématiques* reproduit dans *Articles et Mémoires* (référence notée ici AM.), II. p. 925-971. J'ai rappelé et précisé le contenu des Notes, particulièrement l'extension de $\varkappa(x, \alpha)$ au plan complexe, dans ma *Notice* de 1934 (AM. II, p. 1035-1037). Dans son *complément* de 1942 je résume l'article AM. II, p. 1087-1088) et j'énonce (p. 1088-1090) diverses propositions nouvelles, justifiées et développées dans la présente Note.

Ci-après, p/q, p'/q', p_0/q_0, etc. désignant des fractions irréductibles remarquables, au lieu de $(ap+bp')/(aq+bq')$, etc. nous écrirons brièvement $(ap+bp')/\ldots$.

La fonction réelle $\varkappa(x, \alpha)$ est transformée linéairement en

$$\varkappa(x', \alpha) = A\varkappa(x, \alpha) + B$$

par toute substitution $x' = (px+p')/\ldots$, du groupe G de Schwartz

$(p, p', q \geqq 1, q'$ entiers, $pq' - qp' = 1)$, les coefficients A, B changeant en chaque point λ/μ, réduite de $-q'/q$ dans son développement canonique supérieur complet (D) (AM, II, p. 965-971). [Pour la définition de (D), uniquement formé de chiffres 0 et 1, doublement indéfini dans les deux sens, *voir* p. 931-955, spécialement p. 947-952; et une application dans *Énumération transfinie*, fasc. 4, p. 627-629.] En particulier $\varkappa(x+1, \alpha) = \alpha\varkappa(x, \alpha)$ pour tout x, et $\varkappa(-1/x, \alpha) = (1-\alpha)\alpha^{-2}\varkappa(x, \alpha) + 1$ pour $x > 1$. Les deux substitutions $x' = -1/x$, $x' = 1/(1-x)$ sont involutives, la première simple, la seconde double, avec i et $\theta = e^{i\pi/3}$ pour points doubles respectifs. Une fonction $\varkappa(z, \alpha)$ définie dans le demi-plan supérieur complexe Π, tendant vers $\varkappa(x, \alpha)$ avec z tendant vers x réel, et présentant les mêmes substitutions linéaires que $\varkappa(x, \alpha)$, admettra pour points critiques tous les points $a = (pi + p')/\ldots$ ou $(p\theta + p')/\ldots$ [type $\varkappa(z, \alpha) = b + (z-a)^{i/m} f(z)$; m réel, $f(z)$ uniforme au point a]. Pour uniformiser $\varkappa(z, \alpha)$ il faut englober tous ces points a dans un système Ω de coupures ne divisant pas Π. Celui que nous adoptons explique : 1° la génération du développement (D), par le cheminement de z partant de l'infini supérieur de Π pour atteindre x en évitant Ω; 2° la division de l'axe réel en intervalles de validité pour les transformations $\varkappa(x') = A\varkappa(x) + B$, par le partage de Π en zones, d'où z ne peut sortir en évitant Ω sans que z' en même temps soit arrêté par Ω.

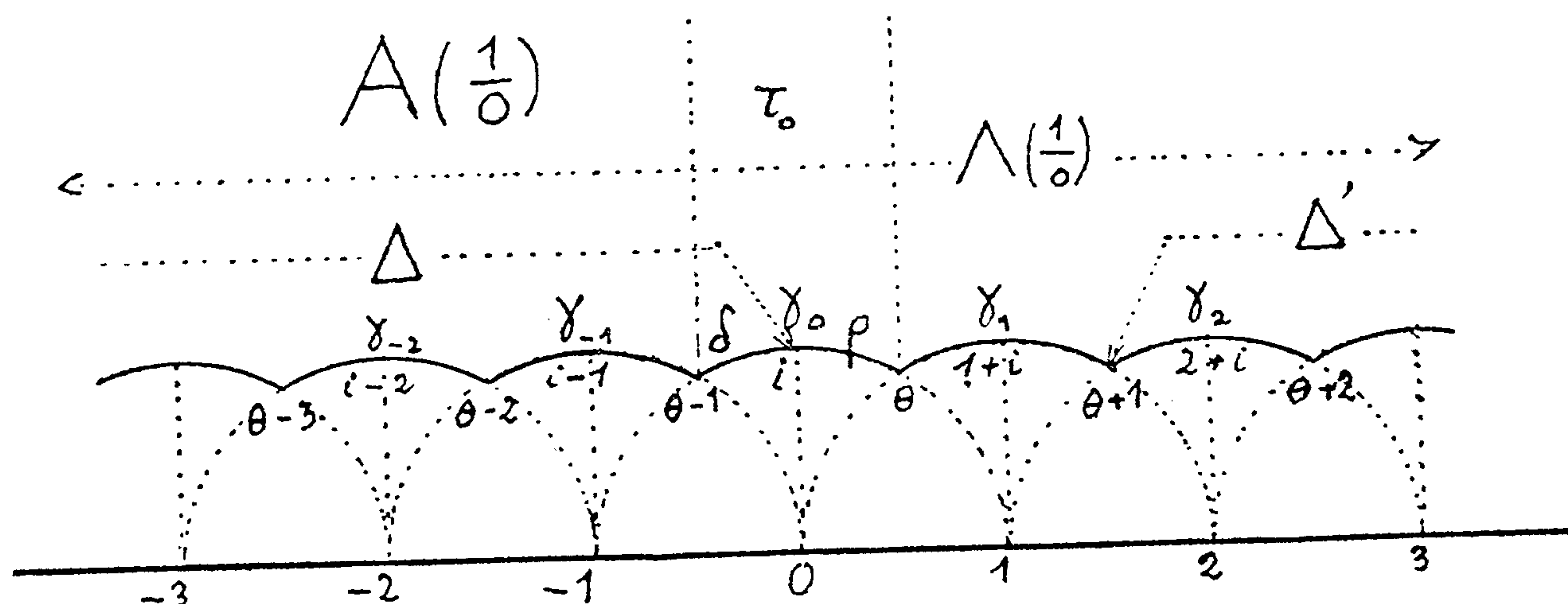


Fig. 1.

Le polygone générateur de G est le triangle $\tau_0(\theta - 1, \theta, 1/0)$, les arcs de cercles orthogonaux à l'axe réel remplaçant les segments rectilignes euclidiens. Nous désignons par γ_0 le côté $(\theta - 1, \theta)$ se décomposant en $\delta(\theta - 1, i)$ et $\rho(i, \theta)$. Les transformés de γ_0 par les substitutions de G ont leurs intérieurs disjoints et leur ensemble couvre Π. Les triangles ayant pour sommet réel $1/0$ forment l'*alvéole* $A(1/0)$, limitée par la ligne $\Lambda(1/0)$ des sommets $n - 1 + \theta$, $n + i$, $(-\infty < n < +\infty)$, parcourue dans le sens direct par rapport à $A(1/0)$; $A(1/0)$ est invariant par $x' = x + 1$; $\Lambda(1/0)$ réunit les segments doubles $\gamma_n(n - 1 + \theta, n + i, n + \theta)$ (*fig.* 1); x et x' étant sur $\Lambda(1/0)$, l'égalité

$x' = -1/x$ entraîne que x et x' décrivent γ_0, en des sens différents ; si $x' - n = 1/(m - x)$, x décrit γ_n, x' décrit γ_m dans le sens opposé par rapport à A(1/0).

Les triangles ayant leur sommet réel en $p/q\,(q \geq 1)$ forment l'*alvéole* A(p/q), limitée par la ligne $\Lambda(p/q)$, parcourue positivement par rapport à A(p/q). Deux alvéoles A(p/q), A(p'/q') ont leurs intérieurs disjoints et leur réunion couvre Π.

Les deux fractions p'/q' *adjacentes* à $p/q\,(pq' - qp' = \pm 1)$ et *le plus éloignées* de part et d'autre sont $p_0/q_0\,(pq_0 - qp_0 = 1,\ 1 \leq q_0 \leq q)$ et $p_1/q_1\,(pq_1 - qp_1 = -1 ;\ 0 \leq q_1 < q)$; p/q est la *médiante* de p_0/q_0 et de $p_1/q_1\,(p = p_0 + p_1,\ q = q_0 + q_1)$; p_0/q_0 et p_1/q_1 sont aussi adjacentes. Pour $p/q = n/1$ (n entier) : $p_1/q_1 = 1/0$, $p_0/q_0 = (n-1)/1$ et non pas $p_1/q_1 = (n+1)/1$, $p_0/q_0 = (-1)/0$, cette dernière fraction étant essentiellement exclue de l'ensemble des fractions irréductibles (AM., p. 927-928).

La substitution *normale* S(p/q) ou S$(p/q,\ x)$ changeant $x \in$ A(1/0) en $x' \in$ A(p/q) sera pour nous $x' = (px - p_1)/(qx - q_1)$. Pour n entier $\neq 0$, S$(p/q,\ x + n)$ change aussi A(1/0) en A(p/q). Cette dernière substitution fait en quelque sorte tourner sur elle-même la chaîne doublement infinie $\Lambda(p/q)$; p_0/q_0 ni p_1/q_1 n'existant pas pour $p/q = 1/0$, S(1/0) est $x' = x$; S$(n/1)$ est $x' = (nx - 1)/x$.

Les points doubles des involutions, admettant dans leur ensemble la période 1, sont sur des droites $ai + t\,(-\infty < t < +\infty)$, que S$(p/q)$ change en cercles tangents à l'axe réel au point p/q ; $\Lambda(p/q)$ est circonscrit à S$(p/q,\ i + t)$ et inscrit dans S$(p/q,\ \theta + t)$.

Nous divisons Λ(1/0) en quatre parties : l'arc-segment $\Delta(-\infty + i,\ i)$ terminé par $\delta(\theta - 1,\ i)$, l'intervalle $\rho(i,\ \theta)$, le double segment $\gamma_1(\theta,\ i + 1,\ \theta + 1)$ et l'arc-intervalle $\Delta'(\theta + 1,\ +\infty + i)$; S(p/q), pour $q \geq 1$, change Δ en L(p/q) et δ en $l(p/q)$, dernier segment de L(p/q), ρ en $\sigma(p/q)$, γ_1 en $g(p/q)$, Δ' en L$'(p/q)$; ces arcs, subdivisant $\Lambda(p/q)$, doivent être décrits dans le sens direct par rapport à A(p/q) ; $u(p/q) = (pi - p_1)/\ldots$ est l'extrémité de $l(p/q)$ et l'origine de $\sigma(p/q)$, dont l'extrémité est $v(p/q) = (p\theta - p_1)/\ldots$, origine de $g(p/q)$.

A certains égards on peut considérer que L$'$(1/0), décrit depuis $+\infty + i$ dans le sens négatif, absorbe la totalité de Λ(1/0) et refoule au néant g(1/0), σ(1/0), L(1/0).

L(0/1) est l'arc direct (0/1, i) de Λ(0/1), joignant $0/1 = -1/(-\infty + i)$ à $i = -1/i = u(0/1)$; $l(0/1) = \rho$; $\sigma(0/1) = \delta$, $v(0/1) = \theta - 1 = -1/\theta$; $g(0/1)$ est le chemin rectiligne joignant $\theta - 1 = -1/2 + i\sqrt{3}/2$ à $-1/(i + 1) = (-1 + i)/2$ et à $-1/(\theta + 1) = -1/2 + i\sqrt{3}/6$; $g(0/1)$ fait partie de L$(-1/1)$; L$'$(0/1) va de $-1/(\theta + 1)$ à $0/1 = -1/(+\infty + i)$ (*fig.* 2).

L(p/q) sera une *coupure* de Π. *La réunion des* L(p/q) *est le système* Ω. La substitution $(x,\ x + n)$ ajoutant simultanément n à p/q, p_0/q_0, p_1/q_1, Ω est invariant par cette substitution. Nous devons montrer que Ω *ne divise pas* Π, et pour cela que *les coupures* L(p/q) *sont disjointes*.

De même que les seules alvéoles ayant un contact avec A(1/0) sont les A$(n/1)$,

en contact avec $A(1/0)$ par l'arc $\gamma_n(n-1+\theta,\ n+\theta)$, de même les seules alvéoles en contact avec $A(p/q)$, transformé de $A(1/0)$ par $S(p/q)$, sont les $A[(np-p_1)/\ldots]$ touchant respectivement $A(p/q)$ par l'arc $\gamma_n(p/q)$, trans-

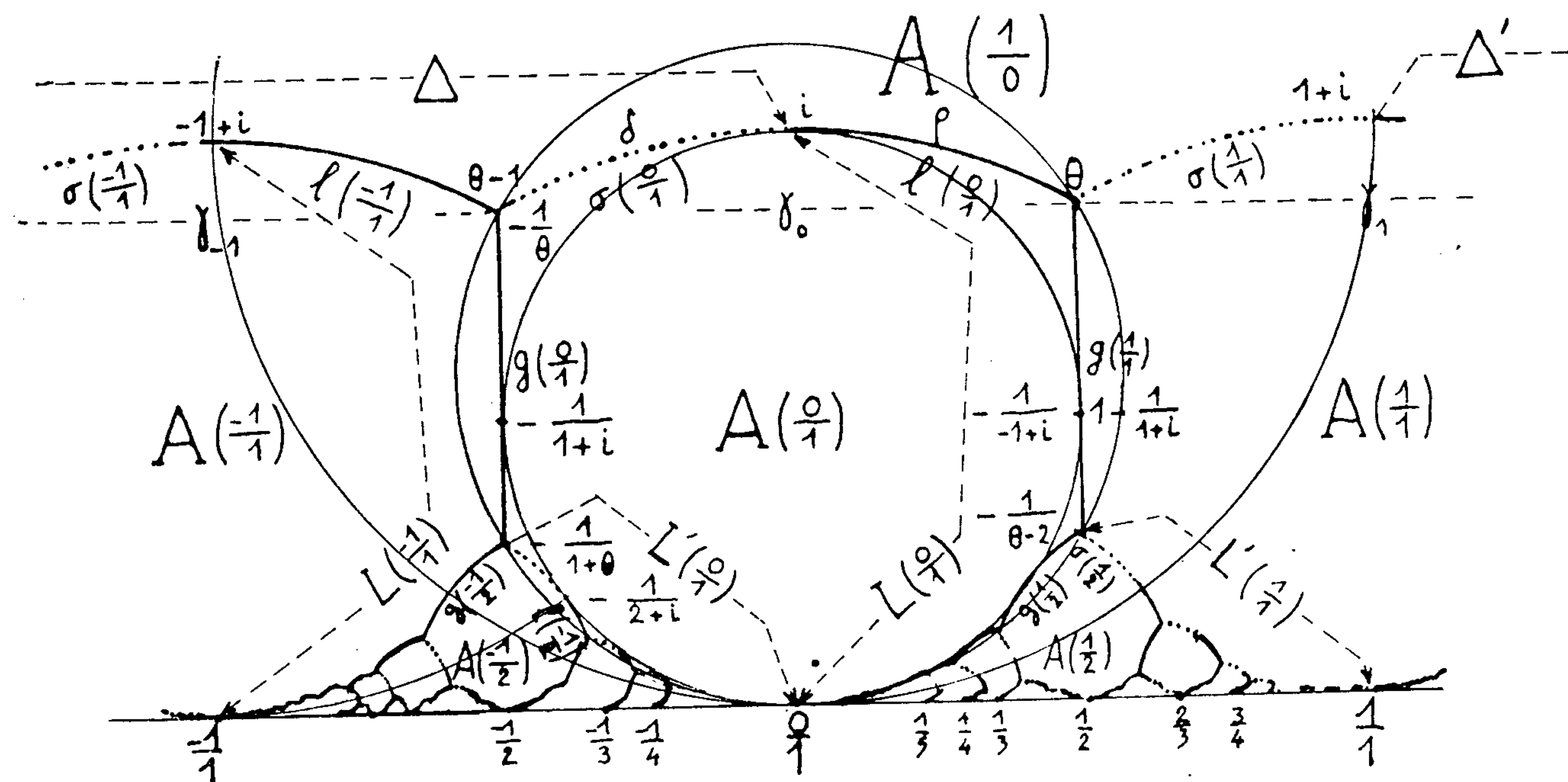


Fig. 2.

formé d'un γ_k; *a priori* k et n peuvent différer, l'analogie entre $A(1/0)$ et $A(p/q)$ étant limitée par l'inexistence de p_0/q_0 et p_1/q_1 pour $p/q=1/0$; $S(p/q)$ change tout $A(p'/q')$ en un $A(p''/q'')$, mais *à une rotation près* de celui-ci sur lui-même. Déterminons d'abord $\gamma_0(p/q)$ et $\gamma_1(p/q)$.

Soit $q=aq_0+q_{0.1}=bq_1-q_{1.1}$, avec $0\leqq q_{0.1}<q_0$; $0\leqq q_{1.1}<q_1$; $(a\geqq 1,\ b\geqq 2)$, puis $p_{0.1}=p-ap_0, p_{1.1}=bp_1-p$; $p_0q_{0.1}-q_0p_{0.1}=p_1q_{1.1}-q_1p_{1.1}=-1$.

1° $\gamma_0(p/q)=A(p/q).A(p_0/q_0)$ est formé des points $S(p/q,\ x)=S(p_0/q_0,\ x')$. Donc

$$(p_0x'-p_{0.1})/\ldots=(px-p_1)/\ldots=\left[p_0\left(-a+\frac{1}{1-x}\right)-p_{0.1}\right]/\ldots.$$

On en conclut :

$$\gamma_0\left(\frac{p}{q}\right)=S\left(\frac{p}{q},\gamma_1\right)=S\left(\frac{p_0}{q_0},\gamma_{-a}\right);\qquad \gamma_0\left(\frac{p}{q}\right)=g\left(\frac{p}{q}\right)\in L\left(\frac{p_0}{q_0}\right);$$

$\gamma_0(p/q)$ est séparé de $L(p/q)$ par $\sigma(p/q)$, dont l'extrémité seule $\rho(p/q)$ est sur $L(p_0/q_0)$.

2° $\gamma_1(p/q)=A(p/q).A(p_1/q_1)$ est décrit par $S(p/q,\ x)=S(p_1/q_1,\ x')$;

$$(p_1x'-p_{1.1})/\ldots=(px-p_1)/\ldots=\left[\left(b-\frac{1}{x}\right)p_1-p_{1.1}\right]/\ldots;$$

$\gamma_1(p/q)=S(p/q,\ \gamma_0)=S(p_1/q_1,\ \gamma_b)$; $\gamma_1(p/q)$ est sur $L'(p_1/q_1)$, c'est $\sigma(p/q)$ suivi de $l(p/q)$ [dans le sens direct par rapport à $A(p_1/q_1)$]; $L(p/q)$ est séparé de $L(p_1/q_1)$ par $\sigma(p_1/q_1)$, $g(p_1/q_1)$, $\ldots$, $\sigma(p/q)$.

$\rho(i, \theta)$ est commun à $\Lambda(1/0)$ et à $\Lambda(0/1)$; ρ a son extrémité θ sur $\Lambda(1/1)$; ρ est disjoint de tout autre $\Lambda(p'/q')$. Donc *a priori* $\sigma(p/q)$ est commun à $\Lambda(p/q)$ et à $\Lambda(p_1/q_1)(n=0)$, mais nous venons de voir que $\sigma(p/q)$ est disjoint de $L(p_1/q_1)$; $\sigma(p/q)$ a son extrémité $\varphi(p/q)$ sur $L(p_0/q_0)$; $\sigma(p/q)$ est à distance positive de tout autre $\Lambda(p'/q')$. Donc l'intervalle $\sigma(p/q)$ est disjoint de Ω. Nous disons que c'est le *seuil* de l'alvéole $A(p/q)$ (*fig.* 3).

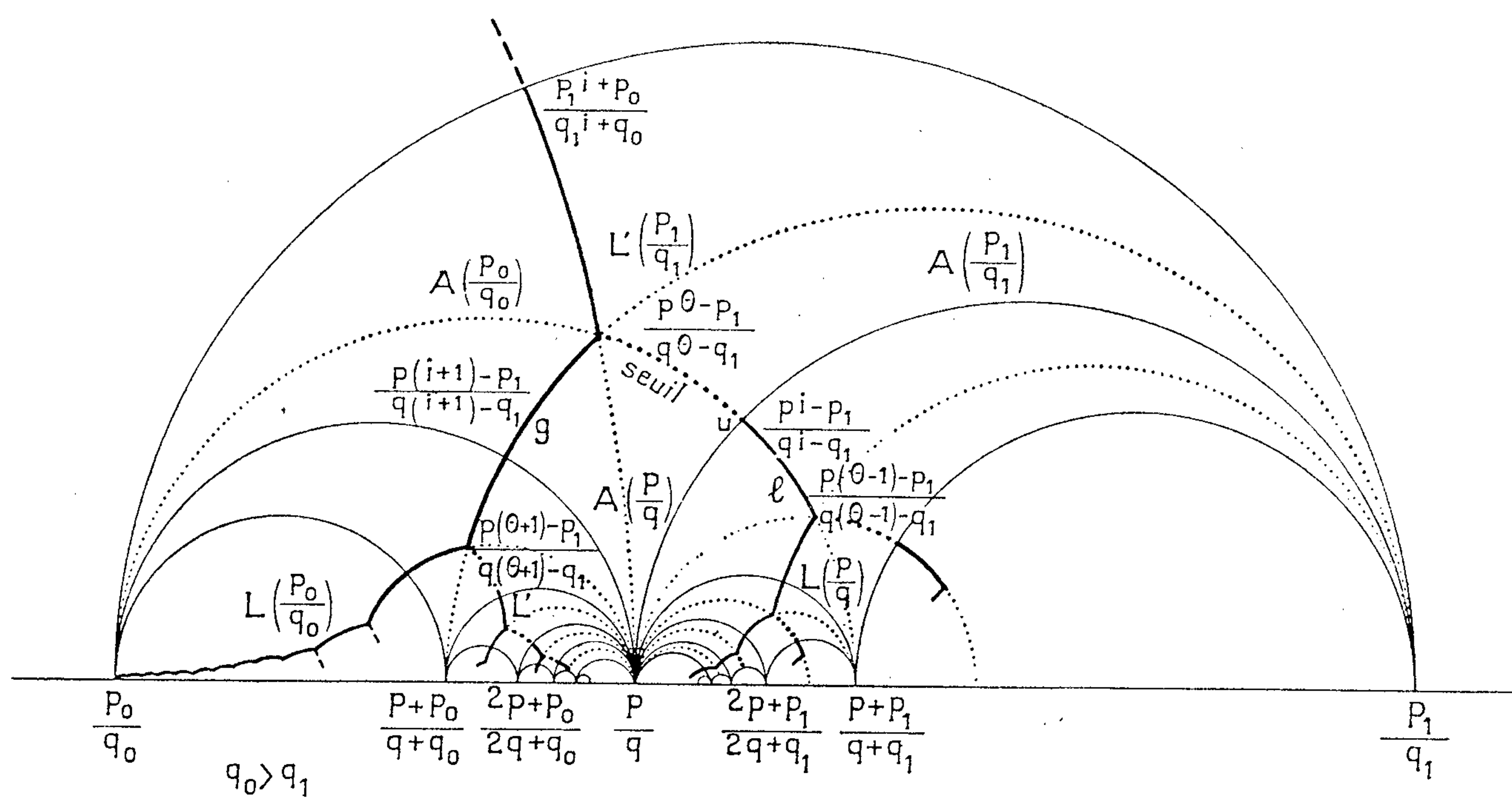


Fig. 3.

Pour $n \geqq 2$, $p'/q' = (np - p_1)/\ldots = (\overline{n-1}\,p + p_0) - \ldots$, $p'_1/q'_1 = p/q$; p'/q' est relativement à p/q dans la situation de p/q relativement à p_1/q_1. Donc $\gamma_n(p/q) \in L'(p/q)$, est formé du seuil $\sigma(p'/q')$ et de $l(p'/q')$, $L(p'/q')$ est séparé de $L(p/q)$ par $\sigma(p/q)$, $g(p/q)$, $\ldots$, $\sigma(p'/q')$.

Pour $n = -m \leqq -1$, $p''/q'' = (mp + p_1)/\ldots$; $p''_0/q''_0 = p/q$; p''/q'' est relativement à p/q dans la situation de p/q par rapport à p_0/q_0; $\gamma_{-m}(p/q) \in L(p/q)$; $\gamma_{-m}(p/q) = g(p''/q'')$; $\sigma(p''/q'')$ ayant son extrémité $\varphi(p''/q'')$ sur $L(p/q)$, sépare celle-ci de $L(p''/q'')$.

$L(p/q)$ est disjoint de toute coupure $L(\varpi/\chi)$; Ω ne divise pas Π.

$\Lambda(1/0)$ est formé de seuils $\sigma(n/1)$ alternant avec des coupures $l(n/1)$; $S(p, q)$ change en *coupures*, *seuils* et coupures de Δ' (le dernier seuil étant δ), puis la *coupure* ρ en le *seuil* $\sigma(p/q)$; $S(p_0/q_0)$ change γ_1, *seuil* et coupure sur $\Lambda(1/0)$, en une *coupure*; $S(p/q)$ change sur Δ', seuils en seuils et coupures en coupures [formant ensemble $L'(p/q)$].

$\varphi(p/q)$ est le point (et le seul) commun à $\Lambda(p/q)$, $\Lambda(p_0/q_0)$, $\Lambda(p_1/q_1)$, plus précisément à $\sigma(p/q)$, $L(p_0/q_0)$, $L'(p_1/q_1)$.

Si $a=1$, $\varphi(p/q)$ est l'origine de $l(p_0/q_0)$. Si $b=2$, $\varphi(p/q)$ est l'extrémité de $g(p_1/q_1)$. D'ailleurs $(a-1)(b-2)=0$.

Les arcs $[p_1/q_1, v(p/q)]$ direct sur $\Lambda(p_1/q_1)$ et $[v(p/q), p_0/q_0]$ rétrograde sur $L(p_0/q_0)$, limitent avec l'axe réel de Ω une région divisée par l'arc $L(p/q)+\sigma(p/q)$ en deux, savoir $U_0(p/q)$ de *base* $\beta_0(p/q)=(p_0/q_0, p/q)$ et $U_1(p/q)$ de *base* $\beta_1(p/q)=(p/q, p_1/q_1)$. De U_0 et U_1 sont exclues toutes les coupures $L(r/s)$ issues de β_0 et β_1 respectivement. $U_0(p/q)$ contient $A(p/q)$ mais est disjoint de $A(p_0/q_0)$; $U_1(p/q)$ contient $A(p_1/q_1)$, mais est disjoint de $A(p/q)$. Le seul accès dans $U_0(p/q)$ est le seuil $\sigma(p/q)$, et l'on y pénètre en venant de $U_1(p/q)$, précisément de $A(p_1/q_1)$. On ressort également de $U_1(p/q)$ par les seuils de $L'(p_1/q_1)$ antérieurs à $\sigma(p/q)$.

$\beta_0(n/1)=(n-1, n)$; $\beta_1(n/1)=(n, +\infty)$: $U_0(n/1)$ (est limité extérieurement par $L(n/1)$, $\sigma(n/1)$ et $L(\overline{n-1}/1)$ diminué de $l(\overline{n-1}/1)$; $U_1(n/1)$ est limité par $\Lambda(1/0)$ de $-\infty+1$ à $n+i$, suivi par $L(n/1)$.

Soit $V(p/q)=U_0+U_1$; $\beta(p/q)=\beta_0+\beta_1$; $V(p/q, \subset U_1(p_0/q_0)$ et $\subset U_0(p_1/q_1))$. Si r/s est sur l'intervalle $\beta_k(p/q)$ ($k=0$ ou 1), le segment $\beta_k(p/q)$ contient $\beta(r/s)$ et $V(r/s)\subset U_k(p/q)$.

Génération du développement d'un nombre réel en fraction continue. — Soit $x=(a_0, a_1, a_2, \ldots)=a_0+i/(a_1, a_2, \ldots)$, a_0 entier quelconque, $a_1\geqq 1$ pour $n\geqq 1$, le développement normal du nombre réel x. Les réduites *normales* de x sont $R_n=P_n/Q_n=(a_0, a_1, \ldots, a_n)$ pour $n\geqq 0$ et conventionnellement $R_{-1}=1/0$.

Pour que p/q soit une réduite du développement canonique complet (D), il faut et il suffit que $x\in\beta(p/q)$ (A. M. II, p. 951-952). Donc p_0/q_0 et p_1/q_1 sont aussi des réduites de (D). On obtient la succession des réduites de (D) en *énumérant les extrémités des bases* $\beta_k(p/q)$ ($k=0$ ou 1) contenant x, chaque base étant *incluse dans la précédente*, et *la plus grande des deux extrémités* de la base étant énoncée *la première*.

Ces réduites sont les nombres $(aP_{n-1}+P_{n-2})/\ldots$ (a ou a' ci-après), si :

1° $1\leqq a\leqq a_n$ pour $n\geqq 1$ (pour $a=a_n$, on obtient R_n);

2° $-\infty < a\leqq a_0$ pour $n=0$, en remplaçant R_{n-2} par $0/1$;

3° Si x est rationnel $=R_m$ (m pair ou impair à volonté), pour $n=m+1$, $1\leqq a<\infty$.

Pour n pair, et si $p/q=(aP_{n-1}+P_{n-2})/\ldots$:

$$\frac{P_{n-2}}{Q_{n-2}}<\frac{p}{q}<x<\frac{P_{n-1}}{Q_{n-1}}; \qquad \frac{p_1}{q_1}=\frac{P_{n-1}}{Q_{n-1}}; \qquad x\in\beta_1\left(\frac{p}{q}\right),$$

dont les extrémités se succèdent en P_{n-1}/Q_{n-3}; p/q.

Pour n impair, et si $p'/q'=(a'P_{n-1}+P_{n-2})/\ldots$:

$$\frac{P_{n-1}}{Q_{n-1}}<x<\frac{p'}{q'}<\frac{P_{n-2}}{Q_{n-2}}, \qquad \frac{p'_0}{q'_0}=\frac{P_{n-1}}{Q_{n-1}}; \qquad x\in\beta_0\left(\frac{p'}{q'}\right),$$

dont les extrémités se succèdent en p'/q', P_{n-1}/Q_{n-1}.

Le système de coupures Ω contraignant le cheminement de z complexe tendant vers x réel donne la suite des réduites de (D).

1° Si z étant dans $A(p/q)$ tend vers p/q, nous verrons que $\varkappa(z, \alpha)$ tend vers $\varkappa(p/q, \alpha)$ si z longe $\Lambda(p/q)$ dans le sens direct par rapport à $A(p/q)$, et vers ∞ si z longe $\Lambda(p/q)$ dans le sens rétrograde; toute indication générale dans le cas d'une autre variation de z fait défaut. En conséquence, *z situé dans une alvéole $A(p/q)$ longera toujours $\Lambda(p/q)$ et dans le sens direct par rapport à $A(p/q)$.*

2° Par la métrique non euclidienne, tout chemin amenant z jusqu'à l'axe réel est infini, et ne peut être poursuivi en s'écartant ensuite de cet axe. Il suit de là que, si z a pénétré dans $A(p/q)$, z ne quittera plus $U_0(p/q)$. Si donc *x n'est pas sur $\beta_0(p/q)$, z ne devra pas franchir $\sigma(p/q)$.*

Pour n pair, si z est au point $v(p/q)$, z ne doit pas pénétrer dans $U_0(p/q)$, dont la base ne contient pas $x \in \beta_1(p/q)$, base de $U_1(p/q)$; *z glisse sur $\sigma(p/q)$* [nous notons les extrémités p/q, P_{n-1}/Q_{n-1} de $\beta_1(p/q)$], puis sur $l(p/q)$, et aboutit à $v(\overline{p+P_{n-1}/q+Q_{n-1}})$ (a remplacé par $a+1$). Si $a < a_n$, nous retrouvons le même cas (n pair). Si $a = a_n$, nous arrivons à un $v(p'/q')$ avec $p'/q' = (P_n + P_{n-1})/(Q_n + Q_{n-1})$ et $x \in \beta_0(p'/q')$. Nous sommes passés au cas de n impair.

Pour n impair, z étant au point $v(p'/q')$, z doit pénétrer dans $U_0(p'/q')$; *z franchit $\sigma(p'q')$* en longeant $L(P_{n-1}/Q_{n-1}) = L(p'_0/q'_0)$. Nous notons les extrémités P_{n-1}/Q_{n-1}, p'/q' de $\beta_0(p'/q')$ qui contient x; z aboutit à $v(\overline{p'+P_{n-1}/q'+Q_{n-1}})$. Si $a' \leq a_{n-1}$, nous restons dans le même cas (n impair). Si $a' = a_n$, nous sommes en un $v(p/q)$ avec $p/q = (P_n + P_{n-1})/\ldots$ Nous sommes revenu au premier cas (n pair). En conséquence, k étant un entier positif quelconque, nous partons de $z = a_0 - k + \theta - 1 = v(a_0 - k)$ sur le bord supérieur de $\Lambda(1/0)$. Le cheminement de z tendant vers x suivant la règle posée nous donne la succession des réduites de (D) :

$$\frac{1}{0}, \quad \frac{a_0-k}{1}; \qquad \frac{1}{0}, \quad \frac{a_0-k+1}{1}; \qquad \ldots; \qquad \frac{1}{0}, \quad \frac{a_0}{1};$$

$$\frac{a_0+1}{1}, \quad \frac{a_0}{1}; \qquad \frac{2a_0+1}{2}, \quad \frac{a_0}{1}; \qquad \ldots; \qquad \frac{a_1 a_0+1}{a_1}, \quad \frac{a_0}{1};$$

$$\frac{P_1}{Q_1}, \quad \frac{P_1+a_0}{Q_1+1}; \qquad \frac{P_1}{Q_1}, \quad \frac{2P_1+a_0}{2Q_1+1}; \qquad \ldots; \qquad \frac{P_1}{Q_1}, \quad \frac{P_2}{Q_2}; \qquad \frac{P_1+P_2}{Q_1+Q_2}, \quad \frac{P_2}{Q_2}; \qquad \ldots.$$

Si $x = R_m$: Pour m pair, après R_{m-1}, R_m viennent les couples $(a'P_m + P_{m-1})/\ldots$, R_m $(a' = 1, 2, \ldots)$ (développement *supérieur* de x). Pour m impair, après R_m, R_{m-1} viennent les couples R_m, $(aP_m + P_{m-1})/\ldots$ (développement *inférieur* de x).

(*) Séance du 4 avril 1956.

MAGNÉTISME. — *Interprétation des propriétés magnétiques du dysprosium et de l'erbium*. Note (*) de M. **Louis Néel**.

On montre que les propriétés magnétiques si particulières du dysprosium et de l'erbium à basse température sont probablement dues à une transition d'un état ferromagnétique à un état antiferromagnétique sous l'influence de la variation thermique de la constante d'anisotropie magnétocristalline : notamment on peut ainsi rendre compte de la variation thermique du champ seuil.

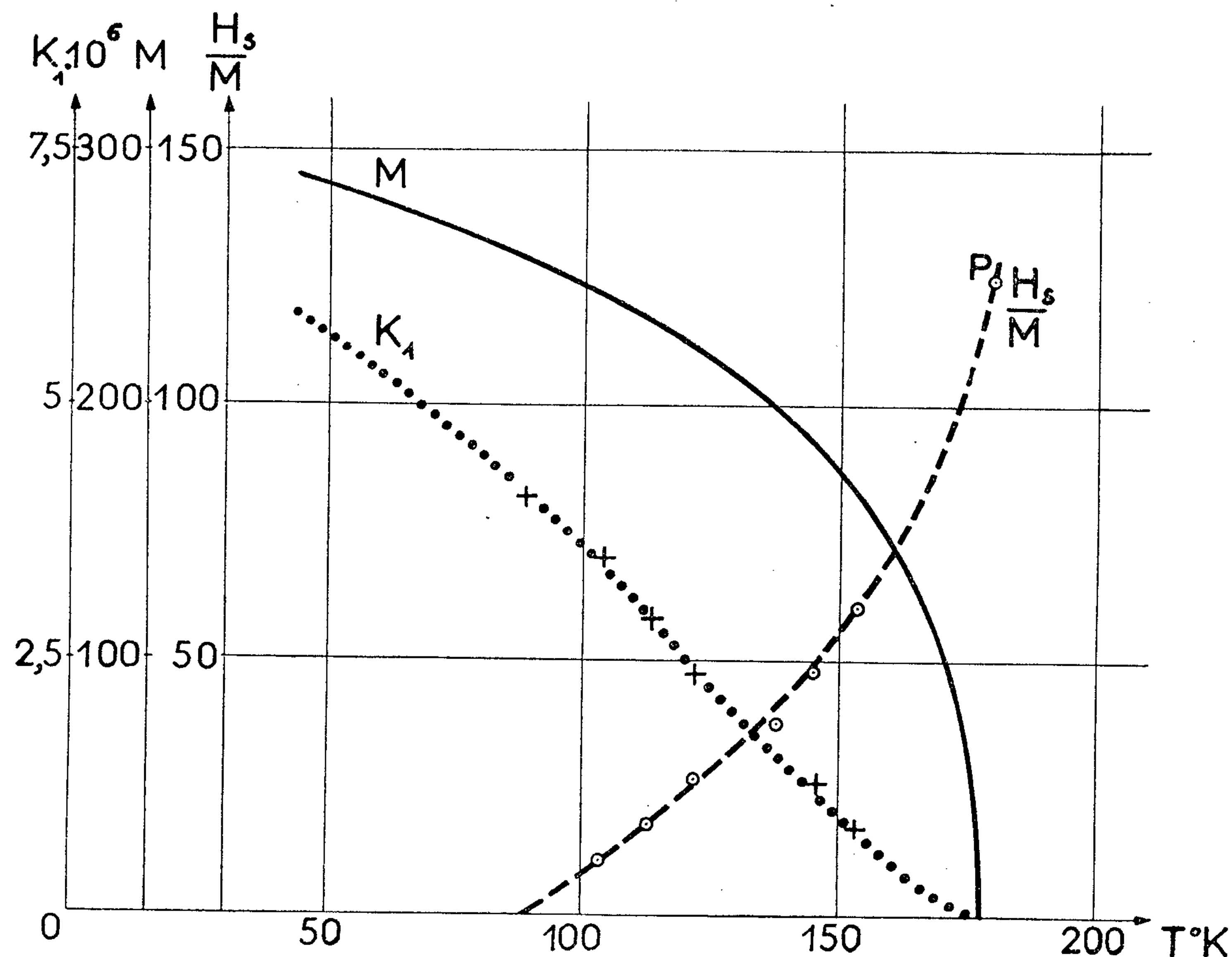
Les propriétés magnétiques du dysprosium ont fait l'objet, ces dernières années, d'études détaillées de F. Trombe ([1]) et de F. J. Elliott, S. Legvold et F. H. Spedding ([2]) : elles sont très complexes et fort curieuses.

Dans une région A correspondant aux températures inférieures à 90°K, le dysprosium se comporte comme un ferromagnétique classique. Ensuite, dans une région B comprise entre 90 et 160°K, les isothermes d'aimantation présentent l'allure schématique suivante : à champ croissant, l'aimantation commence par varier à peu près proportionnellement au champ jusqu'à un certain champ seuil H_s, pour lequel s'amorce une variation beaucoup plus rapide de l'aimantation, se terminant finalement par une approche à la saturation en $1/H^2$. Ces isothermes présentent une analogie frappante avec celles qui ont été obtenues par A. Meyer et P. Taglang dans leur étude de $MnAu_2$ ([3]), mais tandis que le champ seuil de $MnAu_2$ varie assez peu avec la température, le champ seuil de Dy varie au contraire beaucoup : de 2 500 à 10 000 Oe quand la température T passe de 103 à 153°K. Nous avons représenté sur la figure I les variations de H_s/M (M, aimantation spécifique à saturation) en fonction de T. Dans cette même région, M décroît de 250 à 130 quand T croît de 100 à 160°K.

Plus loin, dans une région C située au-dessus de 160°K, le dysprosium devient paramagnétique avec une susceptibilité spécifique qui commence par croître avec la température, passe par un maximum aigu voisin de 4.10^{-3} à 178° K, puis décroît quand la température augmente davantage, en obéissant à une loi de Curie-Weiss, définie par une constante de Curie spécifique $C = 0{,}087$ et un point de Curie paramagnétique $\theta_p = 157°$ K.

Il s'agit certainement dans cette région C d'un antiferromagnétisme, de point de transition $T_n = 178°$ K. Le coefficient n de champ moléculaire qui caractérise les interactions d'échange entre les deux sous-réseaux est donné par $n = 1/s$, en désignant par s la valeur de la susceptibilité au point de transition, soit 4.10^{-3}, on obtient ainsi $n = 250$. Si nous désignons d'autre part par n' le coefficient de champ moléculaire caractérisant les interactions à l'intérieur de chacun des sous-réseaux, il résulte de la relation $n' - n = 2\theta_p/C$ et des données expérimentales que $n' - n = 3600$, d'où $n' = 3850$. Le rapport n'/n est ainsi assez grand, voisin de 15, de sorte que dans la région C le dysprosium

appartient à la même famille antiferromagnétique que $FeCl_2$ ou $MnAu_2$, famille dont nous avons déjà précisé les propriétés générales ([4]). Il est donc normal d'observer, dans la région B, la présence d'un champ seuil comme cela se passe pour $FeCl_2$ ou $MnAu_2$.



Au-dessous de 90° K, le dysprosium devient ferromagnétique et on peut voir là une transition analogue à celles qui ont fait l'objet d'études théoriques de J. S. Smart ([5]) et qui sont liées à la variation thermique des deux coefficients de champ moléculaire caractérisant respectivement les interactions avec les atomes premiers voisins et seconds voisins. Sans qu'une telle interprétation puisse être complètement exclue, elle se heurte cependant au fait que dans la région C la constante de Curie possède une valeur égale à la valeur théorique de l'ion Dy^{+++}, ce qui montre que la variation thermique de $n' - n$ est négligeable ([6]). Il semble donc que cette transition ferro-antiferromagnétique appartienne plutôt à un autre type que nous avons signalé récemment ([7]), dans lequel la variation thermique de la constante d'anisotropie joue un rôle décisif.

L'énergie magnétocristalline spécifique d'une substance antiferromagnétique uniaxe, divisée en deux sous-réseaux, s'écrit sous la forme ([7]) :

$$E_a = -\frac{1}{2} K_0(\cos^2\theta + \cos^2\theta') - K_1 \cos\theta \cos\theta',$$

où K_0 et K_1 sont deux constantes caractérisant les interactions magnétocristallines et où θ, θ' désignent les angles avec l'axe des aimantations spontanées des deux sous-réseaux. Posons $r = 2(K_0 + K_1)/nM$; $r' = 2(K_0 - K_1)/nM^2$. Lorsque r' est positif, le système, placé dans un champ magnétique nul, prend selon le signe de $r - r' - 1$ l'une ou l'autre des deux configurations d'équilibre stable suivantes ([7]). Lorsque $r - r'$ est inférieur à l'unité, il s'agit d'une configuration antiferromagnétique où l'axe du cristal est la direction d'antiferromagnétisme. Lorsque $r - r'$ est supérieur à l'unité, il s'agit au contraire d'une configuration ferromagnétique où l'axe est la direction de facile aimantation.

On observe donc une transition d'une configuration à l'autre lorsque la différence $r - r'$ passe par la valeur 1 au cours de sa variation thermique. Il est indispensable pour cela que la variation thermique de K_0 et de K_1 soit différente de celle de nM^2, ou plus simplement de celle de M^2, puisque, comme nous l'avons rappelé plus haut, n doit peu varier avec T. L'expérience montre d'ailleurs que dans deux autres substances hexagonales ferromagnétiques qui ont été très bien étudiées, la constante d'anisotropie K ne varie pas comme M^2. Dans le cobalt, K diminue de $4,7.10^7$ erg/mole à zéro, lorsque la température passe de — 200 à + 200° C, dans un domaine où la diminution de M^2 est seulement de l'ordre de 5 %. De même, entre 84 et 300° K, la constante K du composé MnBi augmente de 0 à $3,5.10^8$ erg/mole tandis que M^2 diminue légèrement ([8]).

Supposons donc que le cas du dysprosium soit celui où l'expression $1 + r' - r$, d'abord négative à basse température, s'annule à une température $T_a = 90$°K puis devienne et reste positive jusqu'au point de transition T_n : la substance est alors ferromagnétique au-dessous de T_a et antiferromagnétique au-dessus de T_a, avec l'axe sénaire comme direction d'antiferromagnétisme.

Dans cette région d'antiferromagnétisme, lorsqu'un champ H croissant est appliqué parallèlement à l'axe, l'aimantation reste d'abord nulle tant que H est inférieur à un certain champ seuil H_s dont la valeur est égale à $nMr'^{1/2}(1 - r)^{1/2}$ lorsque $r + r'$ est inférieur à 1 et à

$$H_s = \frac{1}{2} nM(1 + r' - r) \qquad (1)$$

lorsque $r + r'$ est supérieur à 1. Quand H atteint la valeur H_s, l'aimantation varie d'une manière discontinue et prend, dans le cas où $r + r'$ est supérieur à 1, une valeur M égale à la somme des aimantations spontanées des deux sous-réseaux. Lorsque $r + r'$ est inférieur à 1, l'amplitude de la discontinuité est plus petite que M. Au contraire, lorsque H est appliqué dans un sens perpendiculaire à l'axe, la susceptibilité reste constante jusqu'à ce que la saturation soit atteinte. Dans une substance polycristalline, on doit simplement observer qu'au-dessous du champ seuil l'aimantation varie proportionnellement au champ, puis varie beaucoup plus vite quand H dépasse la valeur H_s pour atteindre finalement la saturation avec une loi d'approche en $1/H^2$. L'équa-

tion (1) nous montre aussi que le champ seuil tend vers zéro quand T tend vers T_a. Ce sont bien là les caractéristiques essentielles des résultats expérimentaux obtenus dans la région B du dysprosium.

Dans le cas du fer et du nickel, les mieux étudiés des ferromagnétiques, on sait que le rapport K/M^2 de la constante d'anisotropie au carré de l'aimantation spontanée tend vers zéro au point de Curie. Par analogie, il est logique d'admettre que dans une substance antiferromagnétique r et r' tendent aussi vers zéro au point T_n. Il existe donc au voisinage immédiat de T_n, de 178 à 150°K pour fixer les idées, une étroite région à l'intérieur de laquelle $r + r'$ est inférieur à 1. Au-dessous de 150°K, $r + r'$ est supérieur à 1 et la formule (1) est applicable : il en résulte que les valeurs de H_s/M, déterminées dans cette dernière région, s'extrapolent vers $2/n$ pour $T = T_n$. La figure 1 montre en effet que les valeurs de H_s/M données par l'expérience s'extrapolent à 178°K vers le point P d'ordonnée $2/n = 125$: c'est une bonne confirmation de notre interprétation.

D'autre part, connaissant les valeurs expérimentales de H_s et de M en fonction de la température, il suffit d'appliquer la formule (1) pour en déduire $r - r'$, puis K_1. Les valeurs ainsi calculées ont été reportées sur la figure 1. A 90°K, la constante K_1 est voisine de 4.10^6 erg/g, soit environ $6,5.10^8$ erg/mole. C'est une valeur très raisonnable, voisine de la constante d'anisotropie du composé MnBi, rappelée plus haut.

La même interprétation rend compte aisément de la rapide décroissance de la susceptibilité quand la température s'abaisse au dessous du point de transition T_n et qui passe en effet de 4.10^{-3} à $2,8.10^{-3}$ quand la température s'abaisse de 178 à 168°K [1], [2]. Dans cette région, la susceptibilité s_m d'un polycristal s'exprime par la relation $3s_m = 2s_n + s_p$, en fonction de la susceptibilité s_n normale à l'axe et de la susceptibilité s_p parallèle à l'axe, relatives à un monocristal.

En négligeant d'abord r' et r devant l'unité, on trouve qu'au dessous de T_n la susceptibilité s_n reste constante et égale à $1/n$, tandis que la susceptibilité s_p décroît [4] selon la formule

$$(2) \qquad \frac{1}{s_p} = n - \frac{1}{2}(n + n')\frac{M}{T}\frac{dT}{dM}.$$

où M/2 représente l'aimantation spontanée de chacun des sous-réseaux ou encore approximativement la moitié de l'aimantation à saturation déterminée au dessus du champ seuil. A 10° au dessous de T_n, on trouve que $(M/T)/(dT/dM)$ est approximativement égal à $-0,13$, d'où finalement $s_p = 1,9.10^{-3}$, soit la moitié de la valeur pour $T = T_n$.

Si r' n'est plus négligeable devant l'unité, une nouvelle cause de diminution de susceptibilité apparaît : s_n par exemple prend la valeur $1/n(1 + r')$. L'expérience ne donne que $r - r'$ qui est égal à 0,30 à 10° au-dessous de T_n. Si l'on

pose $r' = kr$, il faut donner à k la valeur raisonnable de 0,43 pour obtenir finalement une valeur de s_m égale à la valeur expérimentale,

D'autre part, en admettant que k conserve cette valeur 0,43 quand la température varie, on déduit des valeurs de K_1 indiquées sur la figure 1 que $r + r'$ prend une valeur supérieure à 1 dès que T est inférieur à 160° K : il est donc légitime d'appliquer la formule (1) au calcul du champ seuil puisque les températures auxquelles ce champ a été déterminé sont inférieures à 160° K.

Les propriétés magnétiques de l'erbium, bien que connues avec moins de précision ([9]) sont analogues à celles du dysprosium : on y distingue les mêmes trois régions A, B et C.

Dans la région C, à $T_n = 76°$ K environ, apparaît un maximum de susceptibilité égal à $2,4.10^{-3}$ qui correspond à $n = 420$. Au-dessus de T_n, on a affaire à un paramagnétisme de Curie-Weiss avec un point de Curie paramagnétique $\theta_p = +40°$ K qui, en adoptant comme constante de Curie spécifique la valeur théorique $C = 0,069$, donne $n' - n = 2\theta_p/C = 1160$, soit $n' = 1580$. Le rapport $n'/n = 3,8$ est bien plus petit que dans le cas du dysprosium.

Dans la région B existe un champ seuil H_s qui s'annule vers 30°K. Le rapport H_s/M croît à peu près linéairement en fonction de la température et s'extrapole pour $T = T_n$ vers la valeur 190 fort proche, compte tenu de grosses incertitudes expérimentales, de la valeur théorique $2/n = 210$. A 30°K, la constante d'anisotropie K_1 est voisine de 6.10^6 erg/g ou 10^9 erg/mole.

Ainsi, la transition ferro-antiferromagnétisme du dysprosium et de l'erbium s'interprète d'une manière satisfaisante en la supposant produite par la variation thermique de la constante d'anisotropie magnétocristalline : on rend compte d'emblée de l'existence d'un champ seuil qui, nul au point T_a de transition, s'extrapole à la température T_n de disparition de l'antiferromagnétisme vers une valeur telle que $H_s/M = 2/n$. L'étude de monocristaux paraît indispensable pour préciser les détails de l'interprétation.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) *J. Recherches C.N.R.S.*, n° **23**, juin 1953, p. 61.

(2) *Phys. Rev.*, **94**, 1954, p. 1143.

(3) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 961 et 1611; *J. Phy. Rad.*, **17**, 1956 (sous presse).

(4) L. Néel, *Rapport au Conseil Solvay*, septembre 1954, p. 251. (*Les électrons dans les métaux*, R. Stoops, Bruxelles, 1955); *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1549.

(5) *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 55.

(6) L. Néel, *Ann. Physique*, 2e série, **8**, 1937, p. 237.

(7) L. Néel, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1549.

(8) C. Guillaud, *Thèse*, Strasbourg, 1943.

(9) J. F. Elliott, S. Legvold et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 1595.

PHOTOCHIMIE. — *Les rendements énergétiques de la production photochimique de l'ozone; valeurs théoriques et valeurs expérimentales.* Note de MM. **Émile Briner** et **Albert Münzhuber**.

Le rendement de la production photochimique de l'ozone peut d'abord être envisagé d'un point de vue théorique. A cet effet, on prendra pour base le principe d'équivalence d'Einstein que l'on appliquera au processus considéré comme l'acte photochimique initial de la formation de l'ozone.

Si par exemple cet acte est la dissociation photochimique de la molécule O_2 en deux atomes O, dont l'un est normal et l'autre activé (à l'état ^1D), le quantum nécessaire correspondra, comme on l'a rappelé dans une précédente Note (1), à la longueur d'onde $\lambda = 1750$ Å, limite de convergence des bandes de Schumann-Runge. Chacun des deux atomes se combinant avec une molécule O_2, on obtiendra ainsi deux molécules O_3 par quantum absorbé (2). L'énergie à fournir pour l'acte initial est alors de 163,8 kcal/mol.gr. de O_2 dissocié (3). Dans cette énergie l'activation de l'atome O entre pour 45,7 kcal.

En se fondant sur ce résultat, et en supposant que l'on dispose d'une source de lumière monochromatique de $\lambda = 1750$ Å, ne dégageant pas de chaleur, le rendement énergétique réalisé serait de 508 g d'ozone au kilowattheure (4). Mais une telle valeur est de beaucoup supérieure aux rendements pratiquement atteints (5), car la proportion de l'énergie rayonnée de $\lambda \leqq 1750$ Å, émise par les sources de lumière généralement utilisées, est extrêment faible.

D'autre part, on peut obtenir de l'ozone à l'aide de radiations de $\lambda > 1750$ Å, la limite supérieure des radiations actives pour la formation de l'ozone se trouvant dans la région de 2 000-2 100 Å, ou dans le voisinage de celles-ci (6). Cela étant, la question se pose de savoir quel est alors l'acte photochimique initial répondant à cette limite.

Ce problème a déjà été traité antérieurement par plusieurs auteurs, à une époque où l'on envisageait une limite supérieure des longueurs d'onde actives bien au-dessus de celle qui vient d'être mentionnée, ou même pas de limite du tout (7). On a invoqué notamment, comme acte initial photochimique, l'activation de la molécule O_2. Mais, à moins de faire intervenir des niveaux d'activation élevés, le quantum de l'énergie à fournir correspondrait à des longueurs d'onde de l'ultraviolet proche du visible.

Un autre processus (8), représenté par les équations



$$(O_2)^2 + h\nu = O_2 + O, \qquad O + O_2 = O_3,$$

montre que les radiations agissent initialement sur les molécules doubles d'oxygène $(O_2)^2$. Du point de vue explicatif, ce processus a retenu notre attention, car dans l'oxygène à l'état liquide, corps sur lequel nous avons trouvé avantage à opérer dans nos recherches photochimiques, la proportion des molécules $(O_2)^2$ est de l'ordre de 50 % (9), en sorte que l'on peut considérer comme très probable leur participation à l'acte initial. De plus, les fortes bandes d'absorption présentées par l'oxygène liquide — on sait le rôle essentiel de

l'absorption dans un processus photochimique — ont également été interprétées ([10]) en faisant intervenir l'existence de molécules doubles d'oxygène.

Mais le calcul de l'énergie à fournir, effectué ainsi qu'on l'a indiqué ([11]), conduit à la valeur $E = 92,7$ kcal, correspondant à la longueur d'onde $\lambda = 3075$ Å, qui est encore trop élevée. Il est vrai que si l'on admet que l'atome d'oxygène est libéré à l'état actif, comme dans la dissociation photochimique de la molécule O_2, l'appoint de l'énergie d'activation à fournir en supplément, 45,7 kcal, porte E à la valeur 138,4 kcal, correspondant à la longueur d'onde $\lambda = 2075$ Å ; celle-ci est bien comprise dans la région limite. Toutefois, en l'absence de données concernant l'action des radiation ultraviolettes sur les molécules $(O_2)^2$, nous ne pouvons signaler cette interprétation, concordant avec les mesures, que comme une simple possibilité.

Passant maintenant aux valeurs expérimentales des rendements énergétiques dans la production de l'ozone par voie photochimique ([12]), nous indiquerons quelques-uns des résultats que nous avons obtenus en employant des lampes à vapeur de mercure du type rectiligne et de différentes puissances ([13]).

Dans une première série nous avons opéré sur l'oxygène gazeux, circulant dans un manchon de quartz entourant la lampe sur toute sa longueur. Ainsi les radiations avaient à traverser les parois de quartz de la lampe et du manchon. La destruction thermique de l'ozone constituant une importante cause de perte, nous avons trouvé avantage à nous servir de lampes de faible puissance.

C'est ce que montrent les résultats suivants déterminés en étudiant deux lampes fonctionnant dans des conditions semblables (débit de l'oxygène 15 l/h); l'une de 7 W, ne donnant lieu qu'à un minime dégagement de chaleur, l'autre de 28 W, accusant un échauffement marqué :

lampe de 7 W, rendement : 323 mg O_3 au kilowattheure,
lampe de 28 W, rendement : 169 mg O_3 au kilowattheure; la diminution est de près de 50 %.

Ces conditions expérimentales ne conviennent donc pas aux lampes de forte puissance; comme on pouvait s'y attendre, elles ne nous ont donné que des rendements dérisoires : quelques milligrammes d'ozone au kilowattheure, cela même en ayant recours à une énergique réfrigération par eau courante.

En revanche, en opérant sur l'oxygène liquide, et en nous servant de lampes de 350 et 450 W, nous avons pu atteindre des rendements bien améliorés. Citons, à titre d'exemple, la mesure qui nous a donné le meilleur rendement : 3,2 g O_3 au kilowattheure, obtenu en utilisant une lampe de 450 W, placée à une distance de 20 mm de l'éprouvette Dewar contenant l'oxygène liquide.

D'autre part, de l'examen des spectres de nos lampes et des résultats des mesures des rendements énergétiques, nous avons pu déduire ([14]) que les raies de l'arc au mercure, responsables de la production de l'ozone, sont celles répondant aux longueurs d'onde 1850, 1940, 1970 et 2000 Å ([15]). Au-dessous de 1850 Å les radiations, d'ailleurs d'intensité faible, sont arrêtées par les parois de quartz ou les couches d'air interposées; au-dessus de 2000 Å les

radiations ne sont plus, en raison de la limite mentionnée plus haut, actives pour la formation de l'ozone.

Du point de vue énergétique de la production de l'ozone, il y a lieu de comparer les rendements très faibles, que nous avons obtenus par la méthode photochimique, à ceux qui caractérisent les deux procédés qui sont utilisés : l'emploi de l'effluve électrique et l'électrolyse des solutions aqueuses d'acide sulfurique.

Le procédé de l'effluve est de beaucoup le plus favorable; c'est d'ailleurs le procédé adopté par l'industrie. En effluvant l'oxygène à la température ordinaire, on produit l'ozone à des rendements de 100 à 150 g au kilowattheure (16). Mais en opérant dans des conditions spécialement favorables : effluveur immergé dans l'oxygène liquide (t^{o}-183°), valeur optima de la fréquence et de l'intensité du courant et de la pression du gaz O_2, on est parvenu à des rendements de près de 300 g au kilowattheure (17).

L'électrolyse ne conduit qu'à des rendements faibles : 4 à 7 g O_3 au kilowattheure, car les fortes densités du courant exigées à l'anode entraînent de grandes pertes en ozone par destruction thermique. Mais là encore l'abaissement de température permet de réaliser de notables améliorations de rendement. C'est ainsi qu'en utilisant des solutions d'acide sulfurique suffisamment concentrées il a été possible d'atteindre des rendements de près de 12 g O_3 au kilowattheure, en effectuant l'électrolyse à des températures un peu supérieures au point eutectique (— 75°) du système $H_2SO_4 — H_2O$ (18).

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 590.

(2) Ce rendement quantique a été effectivement obtenu par W. E. VAUGHAN et W. A. NOYES, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1930, p. 559.

(3) Calculée par la relation $E = 284\,800/\lambda$, dans laquelle E est l'énergie à fournir en kcal, et λ, la longueur d'onde correspondante en angströms.

(4) E. BRINER et A. MÜNZHUBER, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 1955, p. 1994.

(5) On s'en rendra compte par les valeurs indiquées plus loin.

(6) E. BRINER et A. MÜNZHUBER, *Comptes rendus* (*loc. cit.*) et *Helv. Chim. Acta* (*loc. cit.*); cette limite a été déterminée en utilisant des filtres et en opérant soit sur l'oxygène gazeux soit sur l'oxygène liquide.

(7) Pour plus de détails sur ce sujet, nous renvoyons aux bibliographies critiques qui lui ont été consacrées dans les deux mémoires : E. BRINER et H. KARBASSI, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 1945, p. 1014; E. BRINER et A. MÜNZHUBER, *Helv. Chim. Acta* (*loc. cit.*).

(8) *Voir* notamment WULF, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1927, p. 2596; FINKELNBURG, et STEINER, *Z. f. Physik*, **79**, 1932, p. 69; *Ibid.*, **90**, 1934, p. 1.

(9) LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 1925, p. 2027; ELLIS et KNESER, *Z. f. Physik*, **86**, 1933, p. 583.

(10) ELLIS et KNESER, *loc. cit.*

(11) E. BRINER et H. KARBASSI, *loc. cit.*

(12) A notre connaissance ces rendements n'avaient pas encore fait l'objet de mesures.

(13) Pour plus de détails concernant toutes ces déterminations, *voir* A. MUNZHUBER et E. BRINER, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1955, p. 1977.

([14]) E. Briner et A. Münzhuber, *loc. cit.*

([15]) Dans un travail bien antérieur, Tian (*Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1483) indique comme raies actives dans ses essais effectués avec des lampes à vapeur de mercure : 1850 et 1940 Å.

([16]) En effluvant l'air, les rendements sont réduits à la moitié environ de ces valeurs.

([17]) E. Briner et M. Ricca, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2470; M. Ricca et E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 329; E. Briner et M. Ricca, *ibid.*, 38, 1955, p. 340.

([18]) E. Briner et A. Yalda, *Helv. Chim. Acta*, **24**, 1942, p. 1328.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le tome 238 (Premier semestre 1954) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

ÉLECTIONS.

Par l'unanimité des suffrages exprimés, M. **Albert Caquot** est élu Membre des Commissions administratives et de la Commission de la Maison de l'Institut de France à Londres, en remplacement de M. *Émile Borel*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la Chaire de paléontologie vacante au Muséum National d'histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Géologie).

M. **Maurice Fréchet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géométrie, par la mort de M. *Émile Borel*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° André Lamouche. *La théorie harmonique*, tome II, *Biologie*.

2° André Foury. *Les légumineuses fourragères au Maroc*. Préface par Georges Grillot.

3° *Variation and Genetic relationships in the Whitlavia and Gymnobythus Phacelias*, by George Willson Gillett.

4° *Intégration des équations différentielles ordinaires par la méthode de Drach*, par Georges Heilbronn.

5° Conférence cartographique régionale des Nations Unies pour l'Asie et l'Extrême-Orient, 15-25 février 1955, Mussoorie (Inde). Vol. I. Rapport de la Conférence.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Questions apparentées au problème du continu.*
Note (*) de M. **Isaac Kapuano**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Décomposition de tout ensemble analytique ou complémentaire analytique non dénombrable en $\aleph_1$ ensembles boréliens deux à deux disjoints de classes $\leqq 3$. Relations avec les ensembles de Denjoy des ensembles toujours de première catégorie et des complémentaires analytiques.

Cette Note fait suite à deux autres désignées la première [1] par $\mathfrak{N}_1$, la deuxième [2] par $\mathfrak{N}_2$.

Lemme 1. — *Soit* E *un élément canonique* [3] *linéaire de classe* $\geqq 2$, $\mathcal{G}$ *un ensemble* G_δ *tel que,* v *étant un voisinage joint à* E, *l'ensemble* $v.E.\mathcal{G}$ *soit non dénombrable. Alors* $E' = E.\mathcal{G}$ *est un élément canonique de même classe que* E.

α. La proposition est évidente si E est un G_δ. Supposons que E soit un $F_{\sigma\delta}$. On peut alors écrire

$$E = \prod_k \sum_n e_n^k \qquad (\text{avec } k \in I = \{1, 2, \ldots, m, \ldots\}) \tag{1}$$

où les e_n^k sont des ensembles parfaits obéissant aux critères de Baire [3]. D étant la droite contenant E et $\mathfrak{T} = D - \mathcal{G}$, on a $\mathfrak{T} = \sum_{l \in I} F_l$ où F_l est un ensemble fermé et

$$E' = \prod \left(\sum_{k \in I} e_n^k - \sum_{n \in I} e_n^k . \sum_{l \leqq k} F_l \right). \tag{2}$$

Nous distinguons deux cas :

Premier cas. — Pour tout couple (n, k) l'ensemble $e_n^k . \sum_{l \leqq k} F_l$ est non dense sur e_n^k. On peut dès lors écrire $e_n^k = \sum_m e_{n,m}^k$ où tout $e_{n,m}^k$ est un ensemble parfait dont toute portion est dense sur e_n^k. En supposant écrits les $e_{n,m}^k$ en suite simple $e_p'^k$ on a $E' = \prod \sum e_p'^k$ où les $e_p'^k$ obéissent aux critères de Baire.

Deuxième cas. — Si pour un couple (n, k) l'ensemble $e_n^k . \sum_{l \leqq k} F_l$ est dense sur e_n^k, on peut remplacer $\sum_n e_n^k$ par $\sum_n \tilde{e}_n^k = \sum_n e_n^k$ en sorte que toute portion d'un $\tilde{e}_n^k$ soit dense sur un e_m^k et que, pour les $\tilde{e}_n^k$ on soit ramené au premier cas.

β. Cela étant, supposons que E est un élément canonique de classe $\mu_0 > 3$. La relation (1) demeure alors vraie à la condition que les e_n^k soient des éléments canoniques de classes $< \mu_0$ et E un $F_{\sigma\delta}$ ou un G_δ généralisés au sens de Mlle Keldych ([4]). Il s'ensuit que la relation (2) reste valable, E′ étant cette fois un élément canonique de classe μ_0.

Lemme 2. — *Tout élément canonique* E *de classe* > 3 *est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles boréliens de classes* $\leqq 3$ *deux à deux disjoints.*

En effet, en vertu du théorème du sommaire de $\mathfrak{N}_2$, l'ensemble E est réunion d'un ensemble $\mathcal{E}$ toujours de première catégorie et de $\aleph_1$ ensembles boréliens deux à deux disjoints et de classes $\leqq 3$. En vertu du lemme 1, il existe un ensemble $\mathfrak{F}$ qui est un F_σ et tel que $E' = E - E.\mathfrak{F}$ soit un élément canonique de même classe que E et disjoint de $\mathcal{E}$. Donc E′ est réunion de $\aleph_1$ ensembles boréliens deux à deux disjoints et qui sont des $F_{\sigma\delta} \times G_\delta = F_{\sigma\delta}$ (de classes $\leqq 3$). Or en vertu toujours d'un théorème de Mlle Keldych ([5]), tous les ensembles canoniques de même classe sont homéomorphes.

I. — *Tout ensemble linéaire* M, *réunion de* $\aleph_1$ *ensembles boréliens* B_ν *deux à deux disjoints est réunion même de* $\aleph_1$ *ensembles boréliens deux à deux disjoints et de classes* $\leqq 3$.

En effet tout B_ν est réunion de $\aleph_0$ éléments canoniques deux à deux disjoints ([5]). Dès lors la proposition I est conséquence directe du lemme 2.

Remarque. — Une conséquence de la proposition I est la solution d'un problème proposé par Lusin ([6]). Il suit en effet de façon directe de I :

Corollaire. — *La droite est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles boréliens deux à deux disjoints et de classes* $\leqq 3$.

Ce corollaire toutefois est indépendant des lemmes énoncés. En effet, une conséquence du théorème principal de $\mathfrak{N}_2$ est la suivante : La droite D est réunion d'un ensemble $\mathcal{E}$ toujours de première catégorie et de $\aleph_1$ ensembles boréliens de classes $\leqq 3$ et deux à deux disjoints. Or si $\mathfrak{F} \supset \mathcal{E}$ est un F_σ gerbé, $D - \mathfrak{F}$ est réunion de $\aleph_1$ ensembles-$F_{\sigma\delta} \times G_\delta = F_{\sigma\delta}$ deux à deux disjoints.

Lemme 3. — *Soit* K *un continu unidimensionnel,* $\mathcal{E} \subset K$ *un ensemble toujours de première catégorie. Alors* $\mathcal{E}$ *est un ensemble de Denjoy* ($\mathfrak{N}_2$, déf. 1).

Il existe en tout cas un ensemble-$F_{\sigma\delta}$ canonique F_1 tel que $K \supset F_1 \supset \mathcal{E}$. Si F_1 est un ensemble non de Denjoy, il existe une famille $\mathcal{O}$-régulière ($\mathfrak{N}_2$, déf. 2) $\psi = \{F_\mu\}$ d'ensembles-$F_{\sigma\delta}$ canoniques $F_\mu \supset \mathcal{E}$. Il suit alors de $\mathfrak{N}_2$ (prop. 2) qu'il existe un ordinal $\mu_0 < \Omega$ tel que F_{μ_0} ne contienne plus aucun continu. Or si F_{μ_0} est un ensemble non de Denjoy, il existe une famille $\Phi = \{F_\nu\}_{\nu \geqq \mu}$ $\mathcal{L}$-régulière ($\mathfrak{N}_2$, déf. 3) telle que $F_\nu \supset \mathcal{E}$. Dès lors, en vertu de $\mathfrak{N}_2$ (prop. 4) il existe un ordinal $\nu_0 < \Omega$ tel que F_{ν_0} soit un ensemble de Denjoy.

Ce lemme se généralise au cas d'un continu n-dimensionnel K. On en déduit :

II. *Tout ensemble toujours de première catégorie* $\mathcal{E}$ *situé dans un espace cartésien à n dimensions est un ensemble de Denjoy.*

Lemme 4. — *Soit* K *un continu caténal* ($\mathfrak{N}_1$, déf. 2) *héréditairement indé-*

composable. Il existe un ensemble de Denjoy $A \subset K$ *tel que,* $K_0 \subset K$ *étant un continu,* $A.K_0$ *soit analytique non borélien.*

Il existe en tout cas un ensemble A_j ayant la propriété suivante : Soit ε_j un nombre positif donné et $K_j \subset K$ un continu de diamètre $> \varepsilon_j$. Alors $A_j.K_j$ est analytique non-borélien. Supposons en effet le continu K engendré par la famille plane $\Gamma = \{\Gamma_n\}$ de chaînes ($\mathfrak{N}_1$, déf. 1 et 2) aux propriétés suivantes :

a. Tout maillon $C_n^k \in \Gamma_n \in \Gamma$ est un rectangle dont les côtés sont parallèles à deux axes Ox, Oy (Ox horizontal) indépendants de k et de n.

b. Deux rectangles consécutifs C_n^k, $C_n^{k+1} \in \Gamma_n \in \Gamma$ admettent un même point comme sommet.

Cela étant nous appelons *j-horizontal* tout rectangle C_n^k dont les côtés verticaux sont disjoints de K. Nous appelons *j-distingué* tout rectangle horizontal de Γ_j ainsi que tout rectangle j-horizontal de $\Gamma_{n+1} (n \geq j)$ contenu dans un rectangle j-distingué de Γ_n et nous désignons par $\delta_j = \varepsilon_j/2$ le diamètre du plus grand maillon de Γ_j.

Effectuons dès lors la construction suivante : Soient Δ_l^n des droites situées dans le plan de K perpendiculaires à l'axe horizontal et obéissant aux conditions ci-dessous :

1° Les distances entre deux droites consécutives Δ_l^n, pour n fixe, sont toutes égales à un nombre λ_n indépendant de l.

2° Tout point de K situé dans un maillon non extrémal de Γ_j est situé entre deux droites Δ_l^n et tout domaine $\mathcal{D}_{l,l+1}^n$ compris entre deux droites Δ_l^n et Δ_{l+1}^n contient des points de K situés dans un maillon non extrémal de Γ_j.

3° Appelons *bande* (n, j)*-distinguée* tout domaine $\mathcal{D}_{l,l+1}^n$ pour lequel l est impair.

Soit γ_n la borne inférienre des longueurs des côtés des rectangles j-distingués de Γ_n $(n > j)$. Alors $\lambda_j < \gamma_j$ et $\lambda_{n+1} = 1/2^{k_{n+1}} < \min(\gamma_n \lambda_n/4)$ (avec k_{n+1} entier). Cela étant nous envisageons l'ensemble de tous les nombres rationnels réels z_n ordonnés en suite simple et nous supposons l'axe Oz perpendiculaire au plan de K. Nous prenons dans le plan $z = z_n$ tous les rectangles ρ_m^n translatés verticaux des intersections d'une bande (n, j) — distinguée et d'un rectangle j-distingué de Γ_n. Les rectangles ρ_m^n déterminent de la sorte un crible rectangulaire (ou besguien généralisé) Λ_j à trois dimensions. Par ailleurs tout plan Π perpendiculaire a l'axe horizontal et coupant un maillon non extremal de Γ_j coupe l'ensemble parfait E_j, limite des rectangles j-distingués. L'ensemble A_j criblé par Λ_j dans le plan de K est dans E_j et jouit des propriétés annoncées. Dès lors $A = \sum_j A_j$ satisfait au lemme 4.

III. *Il existe un complémentaire analytique plan* C *gerbé sur tout continu et qui n'est pas un ensemble de Denjoy.*

On peut supposer $A \subset E$ ou E est un $F_{\sigma\delta}$ gerbé sur tout continu et non de Denjoy partout sur K($\mathfrak{N}_2$, déf. 1). On pose dès lors $C = E - A$.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2193.

(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 978. (*Rectifier* comme suit la définition 4 : Soit Φ une famille $\mathcal{L}$-régulière et E un ensemble non dense sur tout générateur de tout $\mathcal{E}_\mu \in \Phi$. On dit alors que E *obéit à la condition* $\mathcal{C}_\Phi$.)

(3) N. Lusin, *Leçons sur les ensembles analytiques*, p. 89 et 92.

(4) L. Keldych, *Sur la structure des ensembles mesurables* B (*Mat. Sbornik*, nouv. sér., 15, 1944, p. 74).

(5) L. Keldych, *loc. cit.*, p. 90.

(6) N. Lusin, *loc. cit.*, p. 206.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Automorphismes holomorphes de l'espace à n dimensions complexes.* Note de M. **Ernst Peschl**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Une représentation topologique T de l'espace C^n des n variables complexes $x_1, \ldots, x_n$ sera dite automorphisme holomorphe, si T et T^{-1} sont données chacune par un système de fonctions holomorphes dans C^n. (1) Cette Note s'occupera surtout des automorphismes holomorphes de C^n conservant les plans de coordonnées complexes $x_j = 0$, $j = 1, \ldots, n$, qui forment un groupe Γ^n. Un élément $T \in \Gamma^n$ et son réciproque T^{-1} étant donnés par les équations

$$(1)\quad T:\quad x'_j = x_j \exp F_j(x_1, \ldots, x_n)\quad (j = 1, \ldots, n);\qquad T^{-1}:\quad x_j = x'_j \exp G_j(x'_1, \ldots, x'_n),$$

avec les fonctions entières F_j, G_j, nous introduisons

$$(2)\qquad D(T) = \det\left(\frac{\partial \log x'_\nu}{\partial \log x_\mu}\right) = \prod_{j=1}^{n} \frac{x_j}{x'_j}\,\frac{\partial(x'_1, \ldots, x'_n)}{\partial(x_1, \ldots, x_n)}.$$

Nous démontrerons le

Théorème 1. — *Pour chaque automorphisme holomorphe de* C^n *transformant les plans de coordonnées complexes en eux-mêmes, l'équation*

$$(3)\qquad D(T) \equiv 1$$

est vérifiée.

2. Il sera utile de partir de quelques définitions :

a. Disons $\omega(f) = m$ pour une série de puissances $f = \sum_{\nu_1, \ldots, \nu_n} a_{\nu_1 \ldots \nu_n} x_1^{\nu_1} \ldots x_n^{\nu_n}$, si $a_{\nu_1 \ldots \nu_n} = 0$ pour tous les n-tuples $(\nu_1, \ldots, \nu_n)$ avec $\sum_{j=1}^{n} \nu_j < m$ et $a_{\nu_1 \ldots \nu_n} \neq 0$ pour au moins un certain n-tuple $(\nu_1, \ldots, \nu_n)$ avec $\sum_{j=1}^{n} \nu_j = m$. En outre nous écrirons $f \overset{m}{=} 0$, si f est holomorphe à l'origine et $\omega(f) \geq m$; de plus : $f_1 \overset{m}{=} f_2$, si f_1, f_2 sont holomorphes à l'origine et $f_1 - f_2 \overset{m}{=} 0$.

b. Mentionnons notamment les sous-groupes suivants de Γ^n :

1° le groupe γ^n engendré par les automorphismes spéciaux :

$x'_j = x_j \exp(c_j u)$ avec $u = \prod_{j=1}^{n} x_j^{a_j}$, a_j étant des nombres rationnels entiers $\geqq 0$ et obéissant à $\sum_{j=1}^{n} c_j a_j = 0$. L'équation (3) se vérifie évidemment pour chaque $T \in \gamma^n$.

2° le groupe $\Gamma^{n,k}$ des automorphismes T : $x'_j = x_j \exp F_j(x_1, \ldots, x_k)$, $j = 1, \ldots, n$; $k < n$, les fonctions $F_j(x_1, \ldots, x_k)$ étant entières et τ : $x'_j = x_j \exp F_j(x_1, \ldots, x_k)$, $j = 1, \ldots, k$, donnant un automorphisme appartenant à Γ^k. On a $D(T) = D(\tau)$.

3° Soit α un sous-groupe de Γ^n. Nous désignons par $\alpha^\star$ l'ensemble de tous les éléments $T \in \alpha$ tels que [avec les notations de (1)] $F_j(x_1, \ldots, x_{n-1}, 0) \equiv 0$ pour $j = 1, \ldots, n$; $\alpha^\star$ est un sous-groupe de α.

4° Soit $\Gamma^n_{(m),k}$ l'ensemble de tous les éléments $T \in \Gamma^n$ avec $\omega(F_j) \geqq m$ pour $j = 1, \ldots, n-1$, $\omega(F_n) \geqq k$, ($\Gamma^n_{(m),k}$ constitue un groupe).

3. On établit facilement les deux lemmes :

Lemme 1. — *Pour chaque* $T \in \Gamma^n$ *il existe un* $A \in \Gamma^{n,n-1}$ *avec* $AT \in \Gamma^{n\star}$. *Sous l'hypothèse que le théorème 1 soit démontré pour n — 1, on a* $D(AT) = D(T)$.

Soit T donné par (1). Il suffit de prendre $A = B^{-1}$, B : $x'_j = x_j \exp f_j$ et $f_j = F_j(x_1, \ldots, x_{n-1}, 0)$.

Lemme 2 (*Principe du balayage formel*). — *Pour chaque nombre naturel m et chaque* $T \in \Gamma^{n\star}$ *il existe un* $B \in \gamma^{n\star}$ *avec* $BT \in \Gamma^{n\star}_{(m),1}$ *et l'on a* $D(BT) = D(T)$.

La démonstration se fait par récurrence sur *m*.

Le théorème 1 se déduit immédiatement du lemme 1 et du

Théorème 2. — *Pour chaque* $T \in \Gamma^{n\star}$ *on a* $D(T) \equiv 1$.

Moyennant le lemme 2 il existe une suite infinie d'éléments $A_m \in \gamma^{n\star}$ de sorte que $A_m T$: $x'_j = x_j \exp F_j^{(m)}(x_1, \ldots, x_n)$ soit élément de $\Gamma^{n\star}_{(m),1}$ pour $m = 1, 2, \ldots$. Posant $D(T) - 1 = f(x_1, \ldots, x_n)$ et supposant $f \not\equiv 0$, on aura par conséquent $\omega(f) = \mu < \infty$ et

$$f = D(A_m T) - 1 = h_1^{(m)} + h_2^{(m)} + R^{(m)}$$

où nous faisons usage des abréviations

$$h_1^{(m)} = \sum_{j=1}^{n-1} x_j \frac{\partial}{\partial x_j} F_j^{(m)}, \qquad h_2^{(m)} = x_n \frac{\partial}{\partial x_n} F_n^{(m)},$$

$R^{(m)}$ désignant le reste. Soit maintenant *m* un nombre quelconque $> \mu$.

Nous avons

$$\omega(h_1^{(m)}) \geqq m, \qquad \omega(h_2^{(m)}) = \mu, \qquad \omega(R^{(m)}) \geqq \mu + m, \qquad f \overset{m}{=} x_n \frac{\partial}{\partial x_n} F_n^{(m)}.$$

Alors nous déterminons une fonction entière F en la soumettant aux deux

conditions : 1° $f = x_n(\partial/\partial x_n)F$ et 2° $F(x_1, \ldots, x_{n-1}, 0) \equiv 0$. Évidemment F existe, elle est déterminée uniquement et l'on a $F_n^{(m)} \overset{m}{=} F$.

D'une manière analogue on peut déduire pour $g = D(T^{-1}) - 1$ les relations $\omega(g) = \mu$, $g \overset{m}{=} x'_n(\partial/\partial x'_n) G_n^{(m)}$, les $G_j^{(m)}$ figurant de la même manière dans $A_m T$ que les fonctions G_j dans les équations (1) de T^{-1}, et déterminer d'une façon unique une fonction entière $G(x'_1, \ldots, x'_n)$ soumise aux conditions : 1° $g = x'_n(\partial/\partial x'_n)G$ et 2° $G(x'_1, \ldots, x'_{n-1}, 0) \equiv 0$.

En considérant l'équation $F_n^{(m)} + G_n^{(m)}(x_1 \exp F_1^{(m)}, \ldots, x_n \exp F_n^{(m)}) \equiv 0$ et les relations

$$F_j^{(m)} \overset{m}{=} 0, \quad G_j^{(m)} \overset{m}{=} 0, \quad (j \leqq n-1); \quad F_n^{(m)} \overset{m}{=} F, \quad G_n^{(m)} \overset{m}{=} G,$$

on en déduit

$$F + G(x_1, \ldots, x_{n-1}, x_n \exp F) \overset{m}{=} 0$$

pour chaque $m > \mu$, c'est-à-dire

$$F + G(x_1, \ldots, x_{n-1}, x_n \exp F) \equiv 0,$$

ce qui équivaut à l'équation $VU = I$, en posant

$$U: \quad x'_j = x_j \quad (j \leqq n-1); \qquad x'_n = x_n \exp F,$$

et

$$V: \quad x''_j = x'_j \quad (j \leqq n-1); \qquad x''_n = x'_n \exp G.$$

Autrement dit : $U \in \Gamma^{n\star}$ et par conséquent $F(x_1, \ldots, x_n) \equiv 0$, en contradiction avec $\omega(F) = \mu < \infty$.

4. On déduit du théorème 1 le suivant :

THÉORÈME 3. — *Soient donnés, dans l'espace* C^n, $n+1$ *plans analytiques (de dimension complexe* $n-1$*) en configuration générale. Alors chaque automorphisme holomorphe de l'espace* C^n *qui permute ces* $n+1$ *plans se réduit à une transformation linéaire complexe.*

(1) *Cf.* H. HERMES et E. PESCHL, *Math. Ann.*, 122, 1950, p. 66-70.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Solution d'un problème de Kogbetliantz.* Note (*) de M. **RICARDO SAN JUAN**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On construit deux séries numériques qui ont des sommes généralisées distinctes avec deux algorithmes de sommation réguliers au sens de Kogbetliantz (1).

Dans notre Mémoire (2) nous avons démontré (théorème 29) l'existence de fonctions holomorphes distinctes $F(z) \not\equiv F_1(z)$ avec le même développement asymptotique (à la Poincaré) dans $|z-a| < a$ $(a > 0)$, les bornes $\{m_n\}$ et $\{m'_n\}$

des deux développements sont logarithmiquement convexes et telles que

(1) $$\sum^{\infty} m_{2n}^{-\frac{1}{n}} = \infty \quad \text{et} \quad \sum^{\infty} m'^{-\frac{1}{n}}_{2n} = \infty.$$

Définition. — Nous dirons que $\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ est sommable M avec la somme $f(z)$ et écrirons $(M)\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n = f(z)$, quand on a $f(z) \approx \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ dans $|z-a| < a$ avec les bornes $\{M_n\}$, c'est-à-dire

(2) $$\left| f(z) - \sum_{\nu=0}^{n-1} a_\nu z^\nu \right| |z|^{-n} < M_n \quad \text{pour} \quad |z-a| < a \quad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

telles que

(3) $$\overline{\lim_{n\to\infty}} \left[\frac{M_n}{m_{n+q}} \right]^{\frac{1}{n}} = L < \infty,$$

d'où $0 < a < (1/2)$ et q est un entier suffisamment grand pour obtenir (3).

Unicité. — Une fois fixés a et q, $f(z)$ est déterminée par $\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ car par suite de la convexité de $\{m_n\}$, on a $\sum^{\infty} m_n^{-1/n} \geq \sum^{\infty} m_{2n}^{-1/n} = \infty$ et par suite aussi [3] $\sum^{\infty} m_{n+q}^{-1/n} = \infty$. Mais si l'on fixe seulement q, (2) est vérifié pour tout $a' < a$; et si l'on fixe a, (3) est satisfait pour tout $q' > q$. Par conséquent, $f(z)$ est indépendant de a et de q.

Définition. — Nous dirons que $\sum_{n=0}^{\infty} a_n$ est sommable M avec la somme s et nous écrirons $(M)\sum_{n=0}^{\infty} a_n = s$, quand $(M)\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n = f(z)$ et qu'il existe $\lim f(z) = s$ pour $z \to 1^-$ sur $(0, 1)$.

1. *Permanence.* — Si $\sum_{n=0}^{\infty} a_n < \infty$, il existe $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ pour $|z| < 1$ et l'on a : $f(z) \approx \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ pour $|z| < R < 1$ avec des bornes $\{C_n\}$ telles que $\overline{\lim_{n\to\infty}} C_n^{1/n} < \infty$ [(2), page 18], donc $(M)\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n = f(z)$ et $(M)\sum_{n=0}^{\infty} a_n = \sum_{n=0}^{\infty} a_n$.

2. *Suppresion de a_0.* — Si $(M)\sum_{n=0}^{\infty} a_n = s$, c'est-à-dire, $\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \approx f(z)$ avec des bornes $\{(L+\varepsilon)^n m_{n+q}\}$ $(\varepsilon > 0)$, il en résulte $\sum_{n=1}^{\infty} a_n z^n \approx [f(z) - a_0]$ avec des bornes $\{(L+\varepsilon)^{n+1} m_{n+q+1}\}$, donc $(M)\sum_{n=1}^{\infty} = s - a_0$.

3. *Linéarité.* — Presque évident.

4. *Produit.* — Si

$$(M)\sum_{n=0}^{\infty} a_n = s_1, \quad (M)\sum_{n=0}^{\infty} b_n = s_2 \quad \text{et} \quad (M)\sum_{n=0}^{\infty} c_n = s_3 \quad \text{avec} \quad c_n = \sum_{\nu=0}^{n} a_\nu b_{n-\nu},$$

on a

$$(4) \qquad s_1 s_2 = s_3.$$

En effet, si $f_1(z) \approx \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ pour $|z - a_1| < a_1$ avec des bornes $\{\alpha_n\}$; $f_2(z) \approx \sum_{n=0}^{\infty} b_n z^n$ pour $|z - a_2| < a_2$ avec des bornes $\{\beta_n\}$; il en résulte $f_1 f_2 \approx \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n$ pour $|z - a| < a$ avec des bornes

$$(5) \quad \gamma_n = \sum_{\nu=0}^{n} \alpha_\nu \beta_{n-\nu} + \rho \sum_{\nu=1}^{n} \alpha_\nu \beta_{n-\nu+1} + \rho^2 \sum_{\nu=2}^{n} \alpha_\nu \beta_{n-\nu+2} + \ldots + \rho^{n-1}(\alpha_{n-1}\beta_n + \alpha_n \beta_{n-1}) + \rho^n \alpha_n \beta_n$$

pour tout $a \leqq \min(a_1, a_2)$ et $\rho \geqq 2\max(a_1, a_2)$.

Par conséquent, si $\overline{\lim\limits_{n\to\infty}}(\alpha_n/m_{n+q_1}) < \infty$ et $\overline{\lim\limits_{n\to\infty}}(\beta_n/m_{n+q_2})^{1/n} < \infty$, il en résulte $f_1 f_2 \approx \sum_{\nu=0}^{\infty} c_n z^n$ dans $|z - a| < a$ avec des bornes $\{\gamma_n\}$ telles que $\overline{\lim\limits_{n\to\infty}}(\gamma_n/m^2_{n+r})^{1/n} < \infty$ pour tout $r \geqq \max(q_1, q_2)$.

Soit maintenant $\psi(z) \approx \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n$ dans $|z - a_3| < a_3$ avec des bornes $\{\gamma_n\}$ telles que $\overline{\lim\limits_{n\to\infty}}(\gamma_n/m_{n+q_3})^{1/n} < \infty$. Si l'on choisit en outre (5) : $r \geqq q_3$ et $a \leqq a_3$, on a aussi $\psi(z) \approx \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n$ dans $|z - a| < a$ avec des bornes $\{\gamma_n\}$ telles que

$$\overline{\lim_{n\to\infty}}\left(\frac{\gamma_n}{m^2_{n+r}}\right)^{\frac{1}{n}} \leqq \overline{\lim_{n\to\infty}}\left(\frac{\gamma_n}{m_{n+r}}\right)^{\frac{1}{n}} < \infty.$$

Mais à cause de la convexité de $\{m_n\}$ on a $m_n^2 \leqq m_0 m_n (n = 0, 1, 2, \ldots)$ et il en résulte donc de (1) d'après (3) : $\sum^{\infty}(m^2_{n+r})^{-1/n} = \infty$. On a donc $f_1 f_2 \equiv \psi$ et pour $z \to 1^-$, on obtient (4).

L'autre suite $\{m'_n\}$ fournit une autre définition de somme généralisée avec les mêmes lois formelles 1-4. D'autre part, puisque $F(z) \not\equiv F_1(z)$, il y a un $x_0 > 0$ pour lequel $F(x_0) \neq F_2(x_0)$, c'est-à-dire, $(M)\sum_{n=0}^{\infty} A_n x_0^n \neq (M')\sum_{n=0}^{\infty} A_n x_0^n$.

Il y a donc (en nombre infini) des séries numériques qui ont des sommes généralisées distinctes avec deux procédés de sommation réguliers dans le sens de Kogbetliantz, c'est-à-dire, avec les propriétés 1-4.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) *Mém. Sc. Math.*, fasc. 51, 1931, p. 11.

(2) *Publicaciones del Consejo de Investigaciones Cientificas*, Madrid, 1955 (sous presse) dans *Acta Mathematica*.

(3) CARLEMAN, *Les fonctions quasi analytiques*, Paris, 1926, p. 106.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la nommabilité d'ensembles.*

Note (*) de M. **MOTOKITI KONDÔ**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Discussion de trois sortes de nommabilités d'êtres mathématiques pouvant être distinguées par rapport à deux cas, suivant qu'il est ou non question de notions transfinies. Définition de concepts de nommabilité (E), (S) et (P) dans le cas où n'intervient aucune notion transfinie.

1. Un problème très important demeuré encore ouvert dans la théorie des ensembles est le suivant : *Quels sont les ensembles qu'on peut définir effectivement ?* C'est ce qui est discuté dans cette Note. On y trouvera la solution complète au point de vue de H. Lebesgue (1) sur l'existence mathématique.

2. Au point de vue de H. Lebesgue, un être mathématique existe réellement, quand on en a *nommé* une propriété caractéristique, c'est-à-dire, prononcé un nombre fini de mots s'appliquant à cet être et à celui-là seulement. On connaît plusieurs exemples d'ensembles qui sont nommables. Ils appartiennent au domaine d'ensembles mesurables (B) ou bien celui d'ensembles analytiques et plus généralement à celui d'ensembles projectifs. On connaît également plusieurs nombres réels et nommables.

Or, en discutant la structure des ensembles nommables et des nombres nommables, on trouve les trois sortes de nommabilité : la nommabilité sur les suites infinies de nombres entiers, celle sur les ensembles mesurables (B) et celle sur les ensembles projectifs. On distinguera de plus les deux cas suivants : la nommabilité qui ne concerne aucune notion transfinie et celle qui concerne quelques notions transfinies. Mais, dans cette Note, nous nous contentons de considérer le premier cas, dans lequel nons appelons les trois sortes de nommabilité respectivement *nommabilité* (E), *nommabilité* (S) et *nommabilité* (P).

3. On peut définir ces nommabilités de diverses manières, mais nous le ferons géométriquement et par suite, intuitivement en nous servant de termes géométriques. Le *domaine* $\mathfrak{I}$ de nombres entiers et le *domaine* $\mathfrak{L}$ de nombres réels seront fondamentaux dans notre considération.

Le domaine $\mathfrak{I}$ est ordonné et étendu infiniment des deux côtés. Pour un nombre a entier, $a-1$ est l'antérieur direct de a et $a+1$ est l'ultérieur direct de a. On peut définir de plus l'induction mathématique en se servant de nombres de $\mathfrak{I}$.

Le domaine $\mathfrak{L}$ est le continu linéaire et R. Dedekind l'a représenté à l'aide

de coupures des nombres rationnels. $\mathfrak{C}$ contient évidemment les nombres nommables et ceux non nommables, mais $\mathfrak{C}$-même nous est donné de façon intuitive et directe.

$\mathfrak{C}$ est de plus un corps de nombres et il contient plusieurs sous-corps de nombres. $\mathfrak{J}$ est un anneau de nombres contenu dans $\mathfrak{C}$. On connaît l'arithmétique élémentaire sur $\mathfrak{C}$ et en particulier, sur $\mathfrak{J}$. Elle est aussi fondamentale pour notre théorie.

Posons ici quelques définitions sur espaces linéaires. Étant donnés n nombres a_k ($k = 1, 2, \ldots, n$) de $\mathfrak{J}$ (ou bien d'un sous-corps $\mathfrak{k}$ de $\mathfrak{C}$), on peut définir la suite $\langle a_1, a_2, \ldots, a_n \rangle$ de ces nombres. Elle est appelée une *suite d'ordre n* sur $\mathfrak{J}$ (ou bien $\mathfrak{k}$). Pour deux suites $a = \langle a_1, a_2, \ldots, a_m \rangle$ et $b = \langle b_1, b_2, \ldots, b_n \rangle$, on pose $a \oplus b = \langle a_1, a_2, \ldots, a_m, b_1, b_2, \ldots, b_n \rangle$, et l'appelle la *somme directe* de a et b.

Or, on peut définir le domaine des suites d'ordre n sur $\mathfrak{J}$ ou bien sur $\mathfrak{k}$. On les désigne par $\mathfrak{J}^n$ et $\mathfrak{k}^n$ respectivement, et on les appelle un *espace linéaire* de n dimensions sur $\mathfrak{J}$ ou bien sur $\mathfrak{k}$. Soient donnés de plus deux espaces $\mathfrak{U}_k$ ($k = 1, 2$) linéaires, on peut définir le domaine de sommes directes $u_1 \oplus u_2$ telles que $u_k \in \mathfrak{U}_k$ ($k = 1, 2$). C'est la *somme directe* de $\mathfrak{U}_1$ et $\mathfrak{U}_2$, et elle est désignée par $\mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2$.

4. De même que la projection est une opération fondamentale dans la géométrie, de même elle est fondamentale dans la théorie des ensembles et, suivant l'idée de N. Lusin ([2]), tout ensemble obtenu en projetant un ensemble nommable est aussi nommable. Mais, dans notre théorie, on peut trouver deux espèces de projections : la projection (P) et la projection (S) dite encore la sommation. Voici les définitions :

Étant donné un sous-ensemble E d'une somme directe $\mathfrak{U} = \mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2$, désignons par les expressions $P(\mathfrak{U}_1, E)$ ou bien $S(\mathfrak{U}_1, E)$ les ensembles de tous les points u_1 de $\mathfrak{U}_1$ tels que $u_1, \oplus u_2 \in E$ pour un point u_2 de $\mathfrak{U}_2$ suivant que $\mathfrak{U}_1$ est un espace linéaire sur $\mathfrak{C}$ ou bien sur $\mathfrak{J}$. On appelle ces expressions respectivement la *projection* (P) et la *projection* (S) de E.

5. Or, pour développer systématiquement notre théorie et pour éclaircir les étapes du raisonnement, nous introduisons ici une sorte d'analyse mathématique, désignée par $\mathfrak{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ — où $\mathfrak{k}_0$ et $\mathfrak{k}$ sont des corps de nombres réels tels que $\mathfrak{k}_0 \subseteq \mathfrak{k}$ — et appelée une *analyse relative* sur $\mathfrak{k}$ par rapport à $\mathfrak{k}_0$. De même que, dans l'algèbre une théorie est développée sur un corps donné de nombres, nous développons tout à fait constructivement l'analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ sur la base de la nommabilité.

6. Pour définir des ensembles nommables dans $\mathfrak{A}(k_0, k)$, posons d'abord quelques définitions. Étant données les variables x_k($\mathfrak{k} = 1, 2, \ldots, m$) sur $\mathfrak{J}$ et les variables t_j($j = 1, 2, \ldots, n$) sur $\mathfrak{k}$, prenons un polynome $F(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ [ou bien $F(x_1, x_2, \ldots, x_m, t_1, t_2, \ldots, t_n)$] sur ces variables, dont les coefficients sont des nombres de $\mathfrak{k}_0$, et désignons par $\mathcal{L}F$ l'ensemble de tous les

points $< a_1, a_2, \ldots, a_m >$ (ou bien $< a_1, a_2, \ldots, a_m, b_1, b_2, \ldots, b_n >$) tels qu'on ait

$$F(a_1, a_2, \ldots, a_m) \geqq 0 \quad \text{ou bien} \quad F(a_1, a_2, \ldots, a_m, b_1, b_2, \ldots, b_n) \geqq 0$$

où $a_k \in \mathfrak{J}(k = 1, 2, \ldots, m)$ et $b_j \in \mathfrak{k}$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$. L'ensemble $\mathcal{L}$F joue un rôle fondamental dans $\mathfrak{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et est appelé un *ensemble élémentaire* $(\mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$].

7. Or, la projection $S(\mathfrak{U}_1, E)$ d'un ensemble E élémentaire $(\mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$] tel que $E \subseteqq \mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2$ et son complémentaire par rapport à $\mathfrak{U}_1$ sont appelés respectivement *ensemble nommable* $(E^1, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$] et *ensemble nommable* $(E_1, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S_1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$]. Puis, quand un ensemble E nommable $(E_n, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S_n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$] tel que $E \subseteqq \mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2$ est défini, on appelle $S(\mathfrak{U}_1, E)$ ainsi que son complémentaire par rapport à $\mathfrak{U}_1$ *ensemble nommable* $(E^{n+1}, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S^{n+1}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$] et *ensemble nommable* $(E_{n+1}, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S_{n+1}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$]. Alors, par induction mathématique, les ensembles nommables $(E^n, \mathfrak{k}_0)$, $(E_n, \mathfrak{k}_0)$, $(S^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et $(S_n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ $(n = 1, 2, \ldots)$ sont définis. De plus, un ensemble qui est nommable $(E^n, \mathfrak{k}_0)$ et $(E_n, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et $(S_n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$] à la fois est appelé un *ensemble nommable* $(E^n_n, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S^n_n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$]. Or, on dit qu'un ensemble nommable $(E^n, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$] est *nommable* $(E, \mathfrak{k}_0)$ [ou bien $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

8. Cela étant, la projection $P(\mathfrak{U}_1, E)$ d'un ensemble E nommable, $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ tel que $E \subseteqq \mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2$ et son complémentaire par rapport à $\mathfrak{U}_1$ sont appelés respectivement *ensemble nommable* $(P^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et *ensemble nommable* $(P_1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. Puis, quand un ensemble E nommable $(P_n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ tel que $E \subseteqq \mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2$ est défini, on appelle $P(\mathfrak{U}_1, E)$ et son complémentaire par rapport à $\mathfrak{U}_1$ *ensemble nommable* $(P^{n+1}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et *ensemble nommable* $(P_{n+1}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. Dès lors, par induction mathématique, les ensembles nommables $(P^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et $(P_n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ $(n = 1, 2, \ldots)$ sont définis. De plus, un ensemble qui est nommable $(P^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et $(P_n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ à la fois est appelé *ensemble nommable* $(P^n_n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. On dit dès lors, qu'un ensemble nommable $(P^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ est *nommable* $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

9. Ajoutons, à la fin, que mes considérations s'appuient, en dehors de la théorie des ensembles projectifs, sur les recherches de M. A. Denjoy sur le transfini, sur celles de M. K. Gödel concernant le continu et de MM. S. C. Kleene et A. Mostowski sur la définissabilité ([3]).

(*) Séance du 26 mars 1956.

([1]) *J. de Math.*, 6e série, 1, 1905, p. 205

([1]) *Leçons sur les ensembles analytiques;* Paris, 1930, p. 267.

([3]) A. Denjoy, *L'énumération transfinie*, Paris, 1955; K. Gödel, *The consistency of the continuum hypothesis*, Princeton, 1940; S. C. Kleene, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 53, 1943; A. Mostowski, *Fund. Math.*, 31, 1947.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polygones plans dans un réseau de l'espace.* Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans une Note précédente (1) l'auteur a établi une relation entre l'aire d'un polygone entier, croisé ou non, et le nombre de ses points entiers d'un réseau de son plan. Il donne une relation analogue pour un polygone plan et un réseau de l'espace.

Notations. — Dans toute la suite a, b, c, d (et plus généralement $a_1, a_2, \ldots, a_n, d$) désignent des nombres entiers, *premiers entre eux dans leur ensemble*. Les axes de coordonnées sont rectangulaires et de même unité.

Théorème 1. — Si un hyperplan d'équation $a_1X_1+a_2X_2+\ldots+a_nX_n=d$ porte un point entier, il en porte une infinité formant un réseau de $(n-1)$ dimensions. *La masse du réseau est* $\sqrt{a_1^2+a_2^2+\ldots+a_n^2}$ *et les projections de son parallélotope de base sur les n hyperplans de coordonnées ont pour volumes* $|a_1|, |a_2|, \ldots, |a_n|$.

1. *Cas* $n=3$. — Si a, b, c ne sont pas premiers entre eux dans leur ensemble, l'équation diophantienne

$$aX+bY+cZ=d \qquad \text{(A)}$$

n'a pas de solution, car le plus grand commun diviseur (a, b, c) de ces trois nombres diviserait d. Résolvons l'équation (A) dans le cas où aucun des nombres a, b, c, d n'est nul et où $(a, b, c)=1$.

Posons $(a, b)=D$, $a/D=\alpha$, $b/D=\beta$ et désignons par n, m deux entiers arbitraires. Soient t_0, z_0 et x_0, y_0 respectivement une solution particulière de $Dt+cZ=d$ et de $\alpha x+\beta y=1$. [Ces solutions existent, car $(D, c)=(\alpha, \beta)=1$.] Pour toute solution de (A), il faut que $d-cZ$ soit un multiple tD de D. Donc $Z=Z_0-Du$, $t=t_0+cn$. Par suite $\alpha X+\beta Y=t_0+cn$. Or toutes les solutions de cette équation sont données par $X=x_0(t_0+cn)+\beta m$, $Y=y_0(t_0+cn)-\alpha m$. La *solution générale de* (A) est donc

$$X=t_0x_0+cx_0n+\beta m$$
$$Y=t_0y_0+cy_0n-\alpha m$$
$$Z=Z_0-Dn$$

ou, avec des notations évidentes,

$$\overrightarrow{OM}=\overrightarrow{OM_0}+n\overrightarrow{V}+m\overrightarrow{V'}.$$

Les points entiers du plan (A) forment donc un réseau, dont le parallélogramme construit sur $\overrightarrow{V}$, $\overrightarrow{V'}$ est une base. L'aire de la projection de cette base sur le plan YOZ est mesurée par la valeur absolue de

$$\begin{vmatrix} V_Y & V_Z \\ V'_Y & V'_Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} cy_0 & -\alpha \\ -D & 0 \end{vmatrix} = D\alpha = a.$$

Pour les aires des projections de la base sur ZOX et XOY, on trouve de même $|b|$ et $|c|$. L'aire s de la base est donc $\sqrt{a^2+b^2+c^2}$.

Si un ou plusieurs des nombres a, b, c, d sont nuls, on vérifie facilement directement que le théorème s'applique encore.

2. *Cas général.* — Nous allons montrer que si la solution générale de l'équation diophantienne

$$a_1X_1+a_2X_2+\ldots+a_{n-1}X_{n-1}=d \qquad (a_1, a_2, \ldots, a_{n-1})=1$$

est de la forme

$$\text{(I)}\qquad \begin{cases} X_1=A_{0,1}+A_{1,1}m_1+A_{2,1}m_2+\ldots \qquad\qquad +A_{n-2,1}m_{n-2},\\ X_2=A_{0,2}+A_{1,2}m_1+A_{2,2}m_2+\ldots \qquad\qquad +A_{n-2,2}m_{n-2},\\ X_3=A_{0,3}+A_{1,3}m_1+A_{2,3}m_2+\ldots+A_{n-3,3}m_{n-3},\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ X_{n-1}=A_{0,n-1}+A_{1,n-1}m_1 \end{cases}$$

(à partir de la seconde, chaque égalité a un terme de moins que la précédente), où $|A_{1,n-1}A_{2,n-2}\ldots A_{n-2,2}|=|a_1|$, il en est de même de l'équation

$$\text{(B)}\qquad a_1X_1+a_2X_2+\ldots+a_nX_n=d \qquad (a_1, a_2, \ldots, a_n)=1.$$

Si $(a_1, a_2, \ldots, a_{n-1})=D$, $d-a_nX_n$ doit être de la forme Dt. Or la solution générale de $Dt+a_nX_n=d$, à partir d'une solution particulière t_0, D_0 [qui existe, car $(D, a_n)=1$], est $t=t_0+a_nm_{n-1}$, $X_n=X_0-Dm_{n-1}$. Divisons par D les deux membres de l'équation

$$a_1X_1+a_2X_2+\ldots+a_{n-1}X_{n-1}=D(t_0+a_nm_{n-1});$$

elle devient

$$\text{(C)}\qquad \alpha_1X_1+\alpha_2X_2+\ldots+\alpha_{n-1}X_{n-1}=t_0+a_nm_{n-1}.$$

La solution générale de cette équation est

$$X_1=x_1+x_{1,0}(t_0+a_nm_{n-1}), \qquad X_2=x_2+x_{2,0}(t_0+a_nm_{n-1}), \ldots,$$
$$X_{n-1}=x_{n-1}+x_{n-1,0}(t_0+a_nm_{n-1}),$$

où $x_{1,0}, x_{2,0}, \ldots, x_{n-1,0}$ est une solution particulière de (C) et $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$ la solution générale de

$$\alpha_1X_1+\alpha_2X_2+\ldots+\alpha_{n-1}X_{n-1}=1 \qquad (\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{n-1})=1,$$

qui est de la forme (I) avec $|A_{1,n-1}A_{2,n-2}\ldots A_{n-2,2}|=|\alpha_1|$, d'après l'hypothèse faite au début de (2). La solution générale de (B) est donc bien de la forme

$$\begin{aligned} X_1&=B_1+C_1m_{n-1}+A_{1,1}m_1+\ldots \qquad\qquad +A_{n-2,1}m_{n-2}\\ X_2&=B_2+C_2m_{n-1}+A_{1,2}m_1+\ldots \qquad\qquad +A_{n-2,2}m_{n-2}\\ X_3&=B_3+C_3m_{n-1}+A_{1,3}m_1+\ldots+A_{n-3,3}m_{n-3}\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ X_n&=X_0-Dm_{n-1}, \end{aligned}$$

où $|-DA_{1,n-1}A_{2,n-2}\ldots A_{n-2,2}|=|D\alpha_1|=|a_1|$.

Comme d'après (1) la solution de l'équation diophantienne linéaire est de la forme (I) si $n = 3$, elle est donc de cette forme quel que soit n.

Les points entiers de l'hyperplan (B) forment donc un réseau de $n-1$ dimensions. Le volume de la projection de son parallélotope de base sur l'hyperplan (OX_2, OX_3, ..., OX_n) est mesuré par la valeur absolue $|a_1|$ du déterminant suivant, qui est égal au produit des éléments de sa seconde diagonale.

$$\begin{vmatrix} C_2 & A_{1,2} & A_{2,2} & \dots\dots\dots & A_{n-2,2} \\ C_3 & A_{1,3} & A_{2,3} & \dots \; A_{n-3,3} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{n-1} & A_{1,n-1} & \dots & \dots & 0 \\ -D & 0 & \dots & \dots & 0 \end{vmatrix}$$

Comme a_1, a_2, ..., a_n sont les paramètres directeurs de la normale à l'hyperplan (B), les volumes des projections de la base du réseau des solutions de (B) sur les n hyperplans de coordonnées sont bien $|a_1|$, $|a_2|$, ..., $|a_n|$. La masse de ce réseau est par suite $\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + \ldots + a_n^2}$.

THÉORÈME 2. — *L'aire algébrique* S, *le nombre algébrique* n *des lacets et le nombre algébrique* E *des points entiers d'un polygone entier, orienté, avec un nombre quelconque de points doubles, porté par le plan* $aX + bY + cZ = d$ [2], *sont liés par*

$$(1) \qquad S = (E - n)\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}.$$

Car on a vu (Note 7) que $E - n = S'$, S' étant la mesure algébrique de l'aire du polygone, si l'on prend s comme unité d'aire.

THÉORÈME 3. — *L'aire algébrique* S *et le nombre algébrique* n *des lacets d'un polygone entier, orienté, du plan* $aX + bY + cZ = d$ *sont liés au nombre algébrique* E *des points entiers de sa projection sur le plan* YOZ *par*

$$(2) \qquad S = \frac{E' - n}{a}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}.$$

Car la projection de S sur ce plan est $S_x = S\left(a/\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}\right)$ et $E' = S_x + n$.

THÉORÈME 4. — *Les nombres algébriques* E, E' *des points entiers d'un polygone entier, orienté du plan* $aX + bY + cZ = d$ *et de sa projection sur le plan* YOZ *sont liés par*

$$(3) \qquad \frac{E' - n}{E - n} = a,$$

n désignant le nombre algébrique des lacets du polygone.

Conséquence immédiate de (1) et (2). En particulier *pour un polygone entier convexe* $(E' - 1)/(E - 1) = a$.

(1) Note 7, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1570.

(2) Le sens positif de rotation dans ce plan est déterminé par le vecteur normal (a, b, c).

ASTROPHYSIQUE. — *Polarisation de la nébuleuse du Crabe.*

Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Martel**, présentée par M. André Danjon.

Les mesures faites en douzes régions de la nébuleuse, chacune de 8″ de diamètre, montrent un taux de polarisation variant de 6 % à 45 %, identique à 1 % près dans les domaines spectraux 4000-5000 Å et 5200-5800 Å. La direction du plan de polarisation change rapidement d'un point à l'autre; elle semble partout grossièrement parallèle aux filaments découverts par Baade.

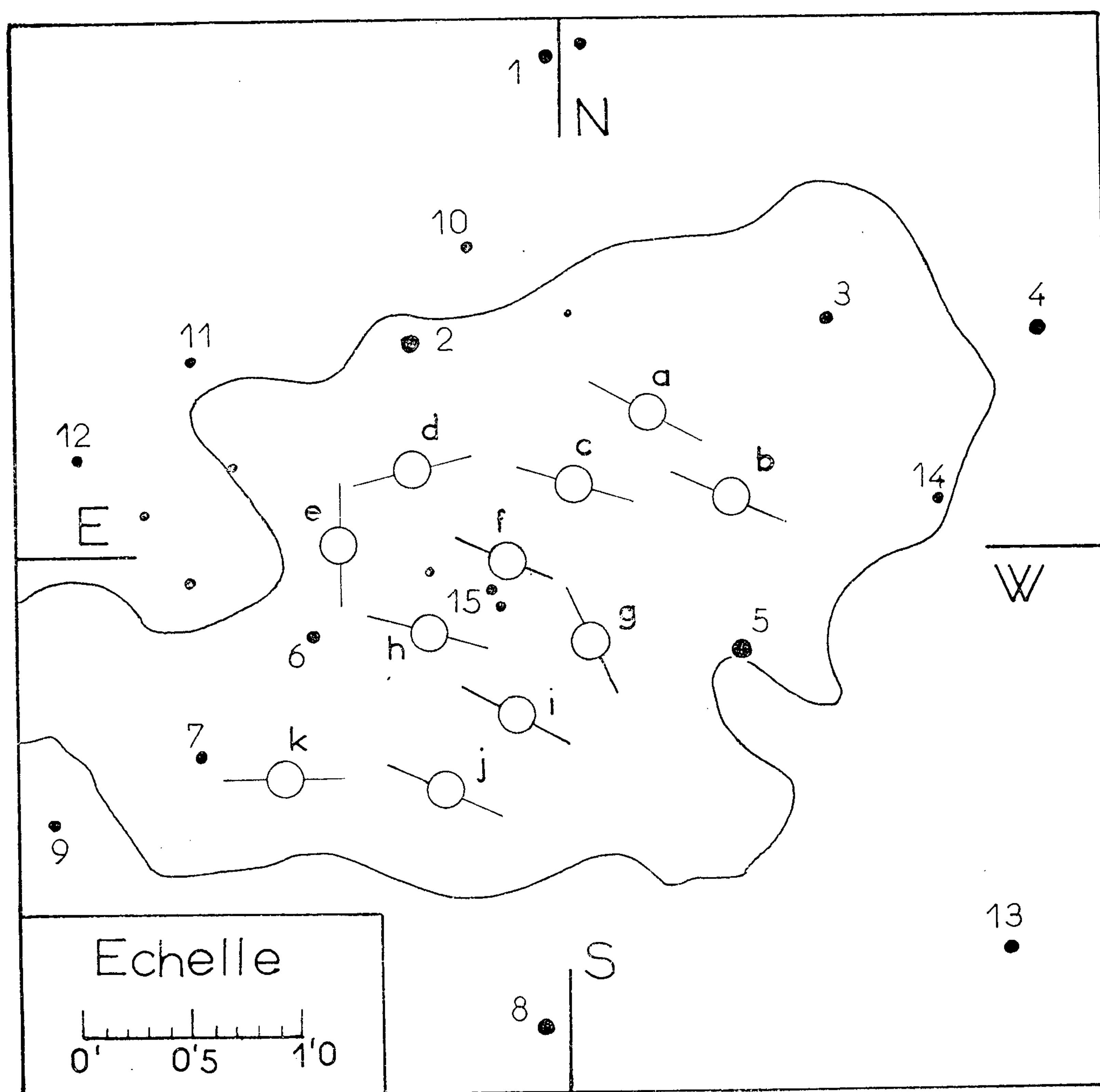
Le spectre continu de la nébuleuse du Crabe, intense tant dans le domaine optique que dans celui des ondes métriques, a été attribué par Shklovsky (1) à l'émission par des électrons relativistes dans un champ magnétique. La théorie prévoit une polarisation compléte de la lumière, avec le vecteur électrique perpendiculaire à la trajectoire des électrons. Dombrovsky (2), dont les mesures photoélectriques portaient sur des aires d'environ 2′ de diamètre, a trouvé une proportion de lumière polarisée ne dépassant pas 15 %. La direction du vecteur électrique variait peu d'une région à l'autre. De nouvelles mesures photoélectriques faites plus récemment par Oort et Walraven (3), sur des aires plus petites ont montré une polarisation plus forte.

J'ai observé à mon tour la nébuleuse du Crabe, en novembre 1955, avec un polarimètre du type Öhman, analogue à celui qui m'a servi à l'étude des nébuleuses diffusantes (4), mais dont l'optique a été améliorée, monté sur le télescope de 80 cm de diamètre de l'Observatoire de Haute Provence. Pour éliminer de fortes raies nébulaires, les clichés ont été pris dans les domaines spectraux 4 000-5000 Å (plaques Eastman II*a*O et filtre Wratten 2B) et 5 200-5 800 Å (plaques 103*a*G et filtre Ilford 110). Les barres de la grille du polarigraphe étaient orientées successivement suivant les axes Nord-Sud, Nord-Ouest-Sud-Est et Ouest-Est. Chaque plaque était étalonnée, dans le domaine spectral choisi, avec un photomètre à pénombre. La mesure des densités optiques, faite avec un photomètre à iris (Sartorius), permet d'évaluer les taux de polarisation apparents, suivant les trois axes considérés, sur des aires de diamètre 8″. On en déduit le taux de polarisation réel P et l'*angle de position* θ du plan de polarisation (vecteur magnétique), compté de 0 à 180° du Nord vers l'Est. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de P et de θ obtenues pour 11 régions désignées par les lettres *a*, *b*, ..., *k*.

Points...	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*	*h.*	*i.*	*j.*	*k.*
P (%).....	45	19,5	20	19	18	24	6	20	37	36	15
θ..........	63°	67°,5	73°,5	105°	0°	67°	26°	76°	61°,5	66°	92°

La figure ci-après permet de repérer les régions mesurées (figurées chacune par un cercle de 8″ de diamètre) par rapport aux étoiles voisines de la nébu-

leuse. Les étoiles numérotées de 1 à 15 sont les plus brillantes de celles qui apparaissent sur mes clichés. En chaque région un trait indique la direction du vecteur magnétique.



En superposant cette figure aux photographies prises par Baade ([5]) au télescope de 5 m du Mont Palomar, en lumière totale et en lumière polarisée, on constate que le vecteur magnétique est, en chaque point, grossièrement parallèle aux filaments que Baade a mis pour la première fois en évidence à l'intérieur de la masse de la nébuleuse, considérée jusqu'ici comme amorphe. Mais la largeur des filaments est de l'ordre de 1 à 3″, en sorte que la proportion de lumière polarisée que j'ai mesurée doit être encore inférieure à sa valeur vraie dans les filaments, considérés comme les trajectoires des électrons.

L'ensemble de ces résultats paraît en excellent accord avec la théorie développée par Shklovsky et par Oort.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) *Journal astronomique russe*, **30**, fasc. 1, 1953, p. 15; *Doklady Akademi Nauk*, **90**, 1953, p. 983.

(2) *Doklady Akademi Nauk*, **94**, 1954, p. 1021.

(3) *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, **12**, 1956, p. 285 (n° **462**).

(4) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 787.

(5) *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, **12**, 1956, p. 309 (n° **462**).

RADIOASTRONOMIE. — *Observation d'une éclipse de la Nébuleuse du Crabe.* Note (*) de MM. **André Boischot, Emile Jacques Blum, Michel Ginat** et **Emile Le Roux**, présentée par M. André Danjon.

Une éclipse de la Nébuleuse du Crabe par la Lune a été observée sur les fréquences 169 et 900 MHz. La source d'émission radioélectrique se rattache étroitement à la structure visible de la nébuleuse.

La Nébuleuse du Crabe (M 1) qui est une source radioélectrique intense (O 5 N 2 A) était occultée par la Lune le 24 janvier 1956 (1). Ce phénomène a été observé à l'aide de deux radiomètres fonctionnant sur les fréquences de 169 MHz ($\lambda = 177$ cm) et 900 MHz ($\lambda = 33$ cm).

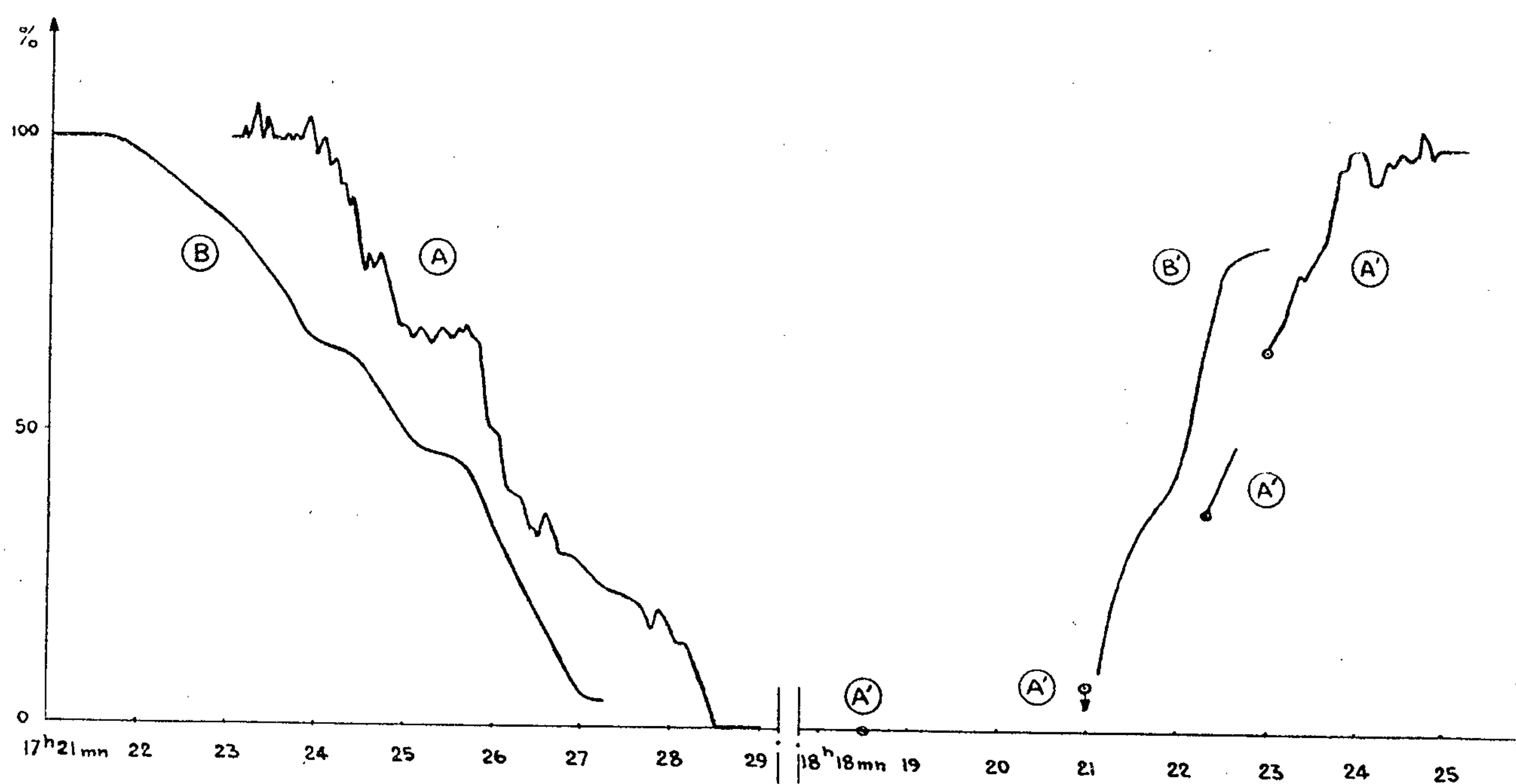


Fig. 1. — Courbes d'occultation de la Nébuleuse du Crabe sur 169 MHz. (A) (A'), et 900 MHz. (B) (B'). Les courbes (A) et (B) correspondent à l'occultation de la nébuleuse, (A') et (B') à sa réapparition.

Les courbes d'occultation correspondant à ces deux fréquences sont indiquées sur la figure 1; elles présentent des différences sensibles. La précision des enregistrements obtenus sur 169 MHz est de l'ordre de 2 % du flux total, en dehors

de brèves périodes où elle est limitée par des parasites d'origine terrestre dont l'importance est parfois difficile à estimer exactement. Les enregistrements obtenus sur 900 MHz sont moins précis et nous n'en retiendrons que l'allure générale des courbes d'occultation.

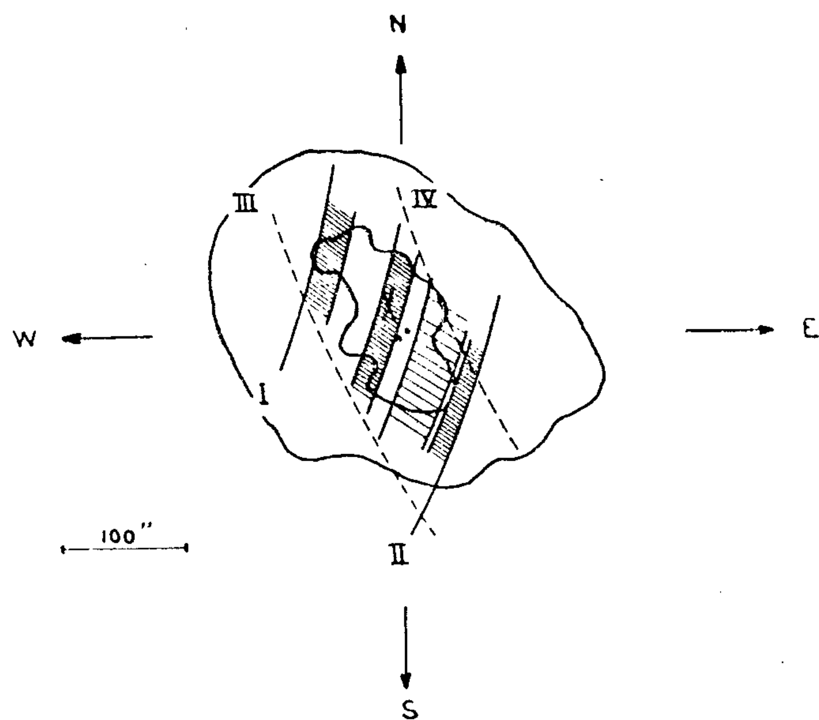


Fig. 2. — Positions du limbe de la Lune lors des quatre contacts radioélectriques sur 169 MHz. Les zones d'émission les plus intenses sont hachurées. On a indiqué le contour de la masse diffuse ainsi que la position de l'étoile double centrale.

Sur la figure 2 les arcs de cercle I, II, III et IV indiquent les positions du limbe de la Lune à l'instant des contacts radioélectriques obtenus sur 169 MHz; ces contacts sont définis, pour une variation relative du flux supérieure ou égale à 2 %, avec une précision de l'ordre de $\pm 10''$ pour I et II, de $\pm 15''$ pour IV et de $\pm 30''$ pour III. En outre la courbe d'occultation A permet de localiser des sources d'émission particulièrement brillantes sur la nébuleuse : leurs positions, compte tenu de la diffraction par le limbe lunaire, sont indiquées par des hachures. Les positions du limbe lunaire au moment où 50 % de l'énergie est occultée sont aussi indiquées sur la figure 2; leur intersection définit le centre radioélectrique de la nébuleuse à quelques secondes d'arc près.

Sur 900 MHz, seul le premier contact est déterminé convenablement; la position du bord lunaire est indiquée par le cercle I de la figure 3 ; on voit que ce contact se produit beaucoup plus tôt que celui qui lui correspond sur 169 MHz.

On sait que la Nébuleuse du Crabe, vestige de la supernova observée en 1054, se présente comme une masse diffuse qui émet un spectre continu, située à l'intérieur d'un ensemble complexe de filaments à raies d'émission. Cette nébuleuse présente un intérêt particulier car une grande partie de son rayonnement radioélectrique ([2]) et optique ([3]) est très probablement due au rayonnement d'électrons d'énergies très élevées accélérés dans un champ magnétique et, sans doute, peut-on considérer cette nébuleuse comme une des sources du rayonnement cosmique.

Les résultats obtenus sur 169 MHz montrent que les sources du rayonnement sur cette fréquence sont essentiellement concentrées dans la masse diffuse interne dont le contour est indiqué sur la figure 2. Cependant il ne paraît pas y avoir de correspondance entre les régions les plus émissives dans les domaines optiques et hertzien.

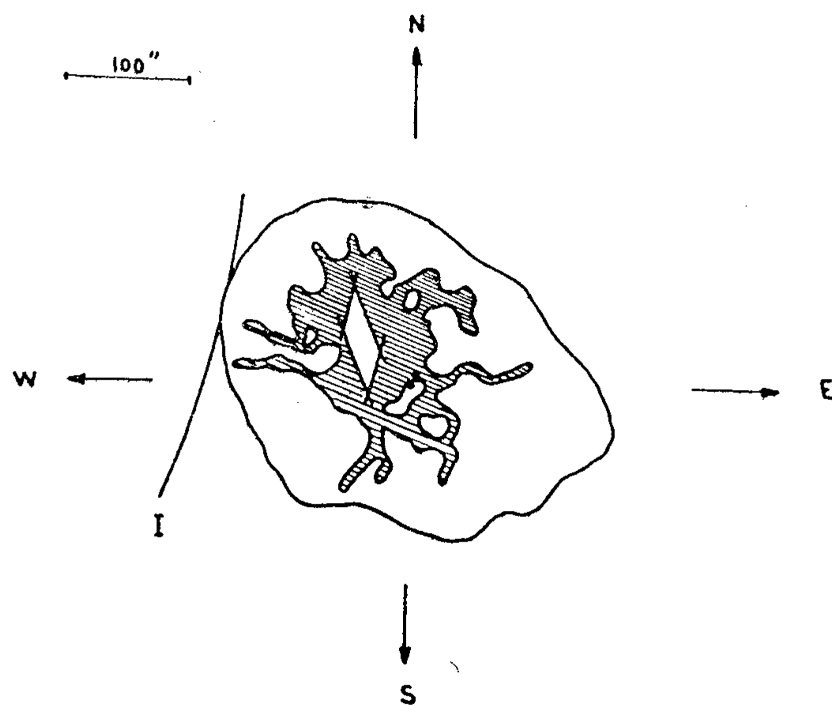


Fig. 3. — Position du limbe de la Lune au moment du premier contact radioélectrique sur 900 MHz. On a indiqué l'enveloppe extérieure des filaments ainsi que la position des filaments les plus brillants. La région non hachurée correspond à la position du centre radioélectrique sur 900 MHz.

Malgré l'imprécision des courbes obtenues sur 900 MHz, il semble que sur cette fréquence, le rayonnement des filaments extérieurs ne soit pas négligeable. En effet le premier contact (cercle I de la figure 3) se produit au moment où ceux-ci commencent à être occultés et le centre radioélectrique de la nébuleuse sur 900 MHz correspond assez bien au centre de la masse des filaments les plus brillants.

La très bonne concordance entre les positions des centres radioélectriques et optiques ([5]) de la masse diffuse, montre d'autre part que la réfraction qui pourrait se produire dans l'atmosphère lunaire est inférieure à 5″; par suite la densité électronique y est sans doute inférieure à 10^4 électrons par centimètre cube ([4]).

Il est intéressant de noter que ces observations permettent de connaître, avec une précision inusitée en radioastronomie, la structure et la position de l'une des radiosources les plus intenses et par suite d'utiliser la Nébuleuse du Crabe comme source étalon pour l'étude des aériens.

(*) Séance du 4 avril 1956.

([1]) F. LINK et L. NEUZIL, *Bull. Astron. Inst. Czechoslovaquia*, 5, 1954, p. 112.

([2]) H. ALFVEN et N. HERLOFSON, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 616.

([3]) I. S. SHKLOVSKY, *A. J. U. S. S. R.*, 30, 1953, p. 15.

([4]) F. LINK, *Bull. Astron. Inst. Czechoslovaquia*, 7, 1956, p. 1.

([5]) Les coordonnées du centre des figures 2 et 3, moyennes des coordonnées de l'étoile

double centrale [$\alpha = 5^h 31^m 31^s,55$ et $\delta = 21^\circ 28' 56'' 85$ (1950,0)] résultent de mesures récentes qui nous ont été communiquées par le Professeur J. H. Oort. Des observations analogues à celles qui sont reportées ici ont été également effectuées en Hollande sur 400 MHz (C. Seeger, communication personnelle et J. H. Oort, conférence du 15 novembre 1955 à l'Institut d'Astrophysique).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de l'amplitude des vibrations des atomes d'un cristal parfait en fonction de la température.* Note (*) de M. **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

La fonction de répartition [*voir* (1)] de q_r, composante du déplacement d'un atome à partir de sa position d'équilibre, est gaussienne. Quand le nombre d'atomes N du cristal tend vers l'infini, $\langle q_r^2 \rangle$ tend vers l'infini comme N pour un réseau à une dimension, et comme $\mathrm{L}n\mathrm{N}$ pour un réseau à deux dimensions, à toute température. Il ne peut exister que des cristaux à trois dimensions.

1. On se borne à étudier un réseau de Bravais. On numérote les nœuds à l'aide d'*un seul indice n*, le nœud (n_1, n_2, n_3) ayant l'indice

$$n = (n_3 - 1)\,\mathrm{N}_1\,\mathrm{N}_2 + (n_2 - 1)\,\mathrm{N}_1 + n_1; \qquad 0 \leqq n_1 \leqq \mathrm{N}_1; \qquad 0 \leqq n_2 \leqq \mathrm{N}_2; \qquad 0 \leqq n_3 \leqq \mathrm{N}_3.$$

L'indice r représente le couple (n, l), $l = 1, 2, 3$ représentant les trois directions primitives. L'hamiltonien du cristal s'écrit, en négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$(13) \qquad \mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{r=0}^{\mathrm{N}-1} p_r^2 + \sum_{r,s=0}^{\mathrm{N}-1} \mathrm{V}_{r,s}\, q_r q_s$$

où les q_r sont les composantes des déplacements des atomes par rapport aux nœuds, p_r les moments conjugués, N le nombre de degrés de liberté, m la masse supposée commune à tous les atomes. Pour les atomes situés près de la surface, on introduit des conditions cycliques différentes de la condition de Born-von Kàrmàn et définies par

$$(14) \qquad \mathrm{V}_{r+1,s+1} = \mathrm{V}_{r,s} \quad (r, s \neq \mathrm{N} - 1); \qquad \mathrm{V}_{\mathrm{N},s} = \mathrm{V}_{0,s}; \qquad \mathrm{V}_{\mathrm{N},\mathrm{N}} = \mathrm{V}_{0,0}.$$

La matrice V est cyclique et symétrique; on pose $\mathrm{V}_{r,s} = \mathrm{V}_{r-s}$. *Dans un but de commodité*, on introduit un second cristal identique au premier, en équilibre thermique avec lui, mais sans interaction avec lui, dont les coordonnées et les moments sont notés q'_r et p'_r, et d'hamiltonien $\mathcal{H}'$.

La fonction caractéristique (de Fourier) pour le *système global*, associée à une coordonnée q_r s'écrit

$$(15) \qquad h_r(\lambda) = \frac{\mathrm{Tr}\{e^{i\lambda q_r} e^{-\beta\mathcal{H}''}\}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}''}} = \frac{\mathrm{Tr}\{e^{i\lambda q_r} e^{-\beta\mathcal{H}}\}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}}},$$

avec

$$(16) \qquad \mathcal{H}'' = \mathcal{H} + \mathcal{H}'.$$

On introduit les coordonnées normales Q_s, Q'_s, pour le *système global*, définies par

$$(17)\quad \begin{cases} q_r = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \displaystyle\sum_{s=0}^{N-1} \left(Q_s \cos \dfrac{2\pi rs}{N} - Q'_s \sin \dfrac{2\pi rs}{N} \right), \\ p_r = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \displaystyle\sum_{s=0}^{N-1} \left(P_s \cos \dfrac{2\pi rs}{N} - P'_s \sin \dfrac{2\pi rs}{N} \right); \end{cases}$$

$$(17a)\quad \begin{cases} q'_r = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \displaystyle\sum_{s=0}^{N-1} \left(Q_s \sin \dfrac{2\pi rs}{N} + Q'_s \cos \dfrac{2\pi rs}{N} \right), \\ p'_r = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \displaystyle\sum_{s=0}^{N-1} \left(P_s \sin \dfrac{2\pi rs}{N} + P'_s \cos \dfrac{2\pi rs}{N} \right). \end{cases}$$

On a

$$(18)\quad \mathcal{H}'' = \frac{1}{2m} \sum_{r=0}^{N-1} (P_r^2 + P_r'^2) + \sum_{r=0}^{N-1} K_r (Q_r^2 + Q_r'^2),$$

avec

$$(19)\quad \frac{m\omega_r^2}{2} = K_r = 2 \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos \frac{2\pi rn}{N} \quad \text{(réel)}$$

et

$$(20)\quad \begin{cases} [P_r, Q_s] = [P'_r, Q'_s] = i\hbar\, \partial_{r,s}; \\ [P_r, P_s] = [Q_r, Q_s] = [P'_r, P'_s] = [Q'_r, Q'_s] = [P_r, Q'_s] = [P'_r, Q_s] = 0. \end{cases}$$

En posant $\tau_{r,s} = (1/\sqrt{N}) \cos(2\pi rs/N)$ et $\sigma_{r,s} = (1/\sqrt{N}) \sin(2\pi rs/N)$, on a

$$(21)\quad h_r(\lambda) = \prod_{s=0}^{N-1} \left(\frac{\mathrm{Tr}[e^{i\lambda\tau_{r,s} Q_s} e^{-\beta\mathcal{H}_s}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}_s}} \frac{\mathrm{Tr}[e^{-i\lambda\sigma_{r,s} Q'_s} e^{-\beta\mathcal{H}'_s}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}'_s}} \right),$$

avec

$$(22)\quad \mathcal{H}_s = \frac{1}{2m} (P_s^2 + K_s Q_s^2), \qquad \mathcal{H}'_s = \frac{1}{2m} (P_s'^2 + K_s Q_s'^2).$$

2. Chaque facteur de (21) est gaussien. En effet, l'un d'eux peut s'écrire, en posant $\alpha = \beta\omega\hbar$ et $\mu = \lambda\tau\hbar(m\omega)^{-(1/2)}$ [ou $\mu = \lambda\sigma\hbar(m\omega)^{-(1/2)}$ suivant le cas] et en supprimant les indices r et s :

$$Z_0^{-1}\, \mathrm{Tr}[e^{i\mu Q} e^{-\alpha\mathcal{H}_0}], \qquad \text{avec} \quad \mathcal{H}_0 = \frac{1}{2}[\hbar^{-2} P^2 + Q^2] \qquad \text{et} \qquad Z_0 = \mathrm{Tr}\, e^{-\alpha\mathcal{H}_0}.$$

Soient $\psi_n(Q) = \pi^{-(1/4)} 2^{-(h/2)} (n\,!)^{-(1/2)} \exp - (Q^2/2) H_n(Q)$ les fonctions d'ondes de l'oscillateur $\mathcal{H}_0$. En posant $z = e^{-\alpha}$ on a [*cf.* Eliott W. Montroll ([2]), E. C. Titchmarsch ([3]), F. Bloch ([4])]

$$(23)\quad \mathrm{Tr}[e^{i\mu Q} e^{-\alpha\mathcal{H}_0}] = z^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dQ\, e^{i\mu Q} \sum_{n=0}^{\infty} z^n |\psi_n(Q)|^2 = z^{\frac{1}{2}} (1 - z)^{-1} \exp\left[-\frac{\mu^2}{4} \frac{1+z}{1-z} \right].$$

Il en résulte que $h_r(\lambda)$ est gaussien et que sa transformée de Fourier, *la fonction de répartition de la variable q_r est gaussienne*. Le seul paramètre à calculer, pour déterminer la fonction de répartition de q_r est donc la valeur de $\langle q_r^2 \rangle$, où le crochet $\langle \quad \rangle$ est défini par

$$\langle A \rangle = \frac{\mathrm{Tr}[A\, e^{-\beta\mathcal{H}''}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}''}}. \tag{24}$$

3. On démontre que, pour tous les modes normaux :

$$\mathrm{Tr}\left\{\frac{P_s^2}{2m}e^{-\beta\mathcal{H}_s}\right\} = \mathrm{Tr}\left\{\frac{\omega_s^2 m}{2}Q_s^2\, e^{-\beta\mathcal{H}_s}\right\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}[\mathcal{H}_s\, e^{-\beta\mathcal{H}_s}] \tag{25}$$
$$= \frac{1}{2}\left[\frac{\hbar\omega_s}{2} + \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s}-1}\right]\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}_s}.$$

D'où

$$\langle Q_s^2 \rangle = \frac{\mathrm{Tr}[Q_s^2\, e^{-\beta\mathcal{H}''}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}''}} = \frac{\mathrm{Tr}[Q_s^2\, e^{-\beta\mathcal{H}_s}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}_s}} = \frac{1}{\omega_s^2 m}\left[\frac{\hbar\omega_s}{2} + \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s}-1}\right]. \tag{26}$$

D'autre part

$$\langle Q_s Q_t \rangle = \frac{\mathrm{Tr}[Q_s Q_t\, e^{-\beta\mathcal{H}''}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}''}} = \frac{\mathrm{Tr}[Q_s\, e^{-\beta\mathcal{H}_s}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}_s}}\,\frac{\mathrm{Tr}[Q_t\, e^{-\beta\mathcal{H}_t}]}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}_t}} = 0 \qquad (s \neq t). \tag{27}$$

De même

$$\langle Q'_s Q'_t \rangle = 0 \quad (s \neq t) \qquad \text{et} \qquad \langle Q_s Q'_t \rangle = 0. \tag{28}$$

En vertu de (17 *a*), (26), (27) et (28) :

$$\langle q_r^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum_{s=0}^{N-1}\langle Q_s^2 \rangle \cos^2\frac{2\pi rs}{N} + \frac{1}{N}\sum_{s=0}^{N-1}\langle Q_s'^2 \rangle \sin^2\frac{2\pi rs}{N} \tag{29}$$
$$= \frac{1}{N}\sum_{s=0}^{N-1}\langle Q_s^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum_{s=0}^{N-1}\frac{1}{\omega_s^2 m}\left[\frac{\hbar\omega_s}{2} + \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s}-1}\right].$$

La valeur de $\langle q_r^2 \rangle$ est indépendante de r. On démontre que, si N tend vers l'infini pour un réseau à *une* dimension $\langle q_r^2 \rangle$ tend vers l'infini comme N; pour un réseau à *deux* dimensions $\langle q_r^2 \rangle$ tend vers l'infini comme $\mathrm{Ln}\,N$ *à toute température*. Pour un réseau à *trois* dimensions, $\langle q_r^2 \rangle$ tend vers

$$\langle q^2 \rangle = \frac{1}{m}\int_0^\infty \frac{g(\omega)}{\omega^2}\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\right], \tag{30}$$

où $g(\omega)$ est la densité des fréquences propres du cristal. Si l'on fait l'approximation du spectre de Debye, la température de Debye étant θ on a

$$(\hbar\omega_{\max} = k\theta), \quad \frac{1}{2}\langle m\omega_{\max}^2 q^2 \rangle = \frac{3}{8}k\theta + \frac{3}{2}k\theta\left(\frac{T}{\theta}\right)^2\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{x\,dx}{e^x-1}. \tag{31}$$

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1416.

(2) *Technical Note BN* **48**, 1955, p. 7 et 21.

(3) *Introduction to the theory of Fourier Integrals*, Oxford, 1948, p. 77 et 78.

(4) *Z. f. Physik*, **74**, 1932, p. 309.

ÉLECTRICITÉ. — *Effets de la pression sur la constante diélectrique complexe des liquides*. Note (*) de MM. **Paul Caillon** et **Edmond Groubert**, transmise par M. Louis Néel.

Dans un travail antérieur (1), M. Jean Granier a montré qu'en exerçant des contraintes mécaniques sur certains corps comme le caoutchouc, on provoquait une variation de leur constante diélectrique complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Nous avons cherché à étendre ces résultats dans une voie un peu différente en étudiant les effets d'une variation de la pression hydrostatique p sur des liquides polaires dans le but de mettre en évidence un phénomène de dispersion comparable à celui provoqué par une variation de la température.

L'explication des propriétés diélectriques d'un liquide polaire donnée par Debye permet en effet de prévoir que le temps d'orientation dipolaire τ doit varier proportionnellement à la viscosité η du liquide. Il en résulte que si l'on mesure ε'' dans un champ électrique sinusoïdal de fréquence f, la courbe $\varepsilon''(\eta)$ doit présenter un maximum pour une valeur critique η_c de la viscosité définie par $\eta_c = 1/2\pi kf$ (k étant une constante liée aux caractéristiques du dipole), tandis que la courbe $\varepsilon'(\eta)$ doit présenter, pour cette même valeur, un point d'inflexion.

Alors que de très nombreux travaux expérimentaux ont confirmé la validité de cette théorie lorsque la variation de η est obtenue au moyen d'une variation de la température T du liquide, on ne trouve que de rares recherches (2) dans lesquelles cette variation de η est obtenue par une variation de la pression. De plus, elles n'ont conduit qu'à des tracés peu caractéristiques de courbes $\varepsilon'(p)$ ou bien elles ont exigé l'emploi de la technique des très hautes pressions, sans cependant permettre une interprétation d'ensemble des phénomènes observés.

Pour arriver à des résultats plus significatifs, sans avoir recours à la technique des hyperfréquences ou à la technique des très basses températures, nous avons d'abord recherché un liquide polaire très peu conducteur et très visqueux à la température ordinaire. Ceci nous a conduit à choisir un chlorodiphényle, liquide isolant classique en électrotechnique. En outre, des mesures préalables de ε en fonction de la température, à diverses fréquences et à la pression atmosphérique, nous ont permis de déterminer les températures et les fréquences les plus favorables à la mise en évidence d'une dispersion dans un domaine de pressions réduit et commodément accessible.

Voici, extraits de nos mesures, quelques résultats expérimentaux obtenus pour l'échantillon étudié, à une même fréquence de 127 kc/s :

1° A température variable et à la pression atmosphérique :

T (°C).	12.	14.	16.	18.	20.	22.	24.
ε'.........	3,43	3,74	4,12	4,64	4,87	4,95	5
ε''.........	0,47	0,76	0,89	0,92	0,73	0,55	0,37

2° A pression variable et à la température de 19,1°C :

p (kg/cm²).	1.	50.	100.	150.	200.	250.	300.
ε'.........	4,75	4,53	4,13	3,84	3,60	3,39	3,18
ε''.........	0,85	0,93	0,86	0,82	0,72	0,58	0,43

Ces mesures montrent très nettement qu'une dispersion apparaît tout aussi bien sous l'effet d'une variation de la pression à température constante que sous l'effet d'une variation de la température à pression constante.

Par ailleurs, un examen détaillé de l'ensemble de nos mesures, faites à fréquence variable, révèle, pour ce chlorodiphényle, l'existence d'une fonction de distribution des temps d'orientation dipolaire : en première approximation, le temps d'orientation le plus probable varie exponentiellement en fonction de la pression et la distribution se resserre quand la pression augmente, ce dernier phénomène pouvant se rattacher à une uniformisation des hauteurs des barrières de potentiel s'opposant à l'orientation dipolaire.

Enfin, dans la limite où les formules classiques reliant η à p sont valables, l'étude des variations de τ en fonction de p fournit un moyen indirect d'évaluer la pression interne d'un liquide polaire ; il pourrait être intéressant de comparer la valeur de la pression interne ainsi calculée à celle déduite de la mesure de la viscosité macroscopique par des méthodes rhéologiques.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 786.

(2) S. Kyropoulos, *Zeits. f. Physik*, **40**, 1926, p. 507; W. E. Danforth, *Phys. Review*, **38**, 1931, p. 1224; K. P. Scaife, *Proc. Phys. Soc.*, B, **68**, 1955, p. 790.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude théorique de la caractéristique intensité-tension d'une structure semi-conductrice p-i-p en tenant compte de l'ionisation du milieu due aux porteurs*. Note (*) de M. André Leblond, présentée par M. Camille Gutton.

L'auteur donne les bases d'une étude théorique des jonctions *p-i-p* en tenant compte de l'ionisation de la zone médiane où se développent principalement les champs, dont les résultats permettent de prévoir les caractéristiques intensité-tension à résistance négative observées sur ces éléments.

Introduction. — L'étude de certaines structures du type *p-i-p* (zone de

conductibilité p, zone intrinsèque, zone de conductibilité p) prises entre les extrémités p ont permis d'observer une caractéristique tension-intensité présentant une résistance dynamique négative analogue à celle de la figure 1.

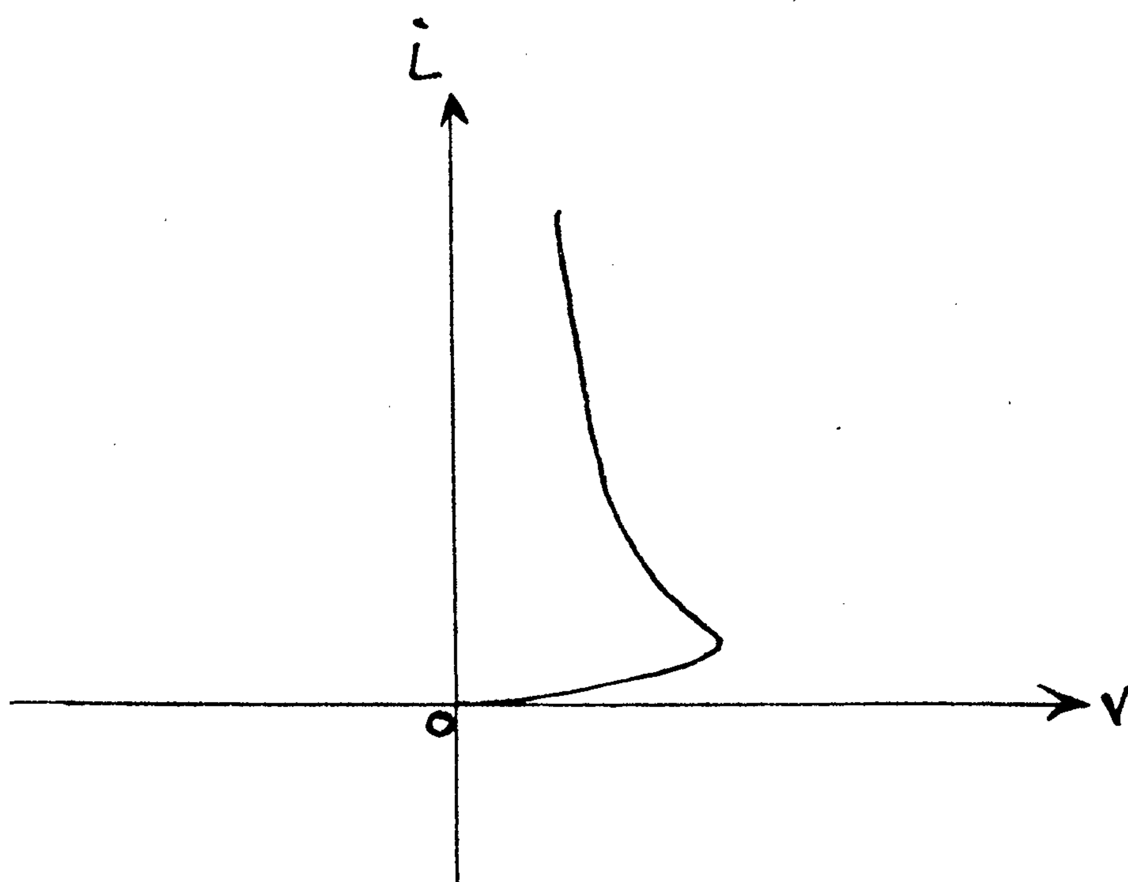


Fig. 1.

La tension appliquée est, compte tenu de la forte conductibilité des deux zones p, pratiquement reportée aux bornes de la zone médiane intrinsèque.

Étant donnée la valeur de l'épaisseur de cette zone et celles des tensions appliquées, il peut exister au sein de la zone intrinsèque au moment où apparaît la résistance négative une ionisation partielle de celle-ci sous l'effet du courant qui la traverse.

On montre dans cette Note que l'étude de l'état électrique de la jonction faite en tenant compte de l'ionisation du matériau permet de prévoir une telle caractéristique présentant une portion à résistance dynamique négative.

Structure étudiée. — La jonction étudiée est portée sur la figure 2. On admet pour les raisons vues plus haut que la tension appliquée est pratiquement

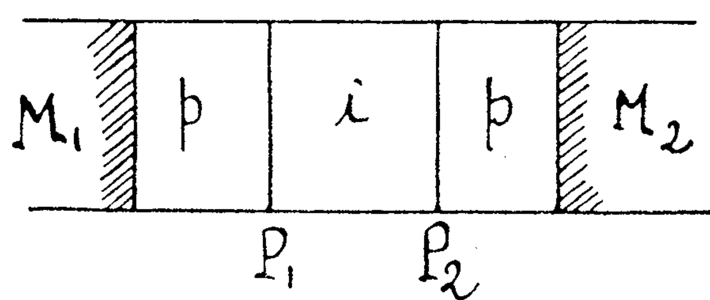


Fig. 2.

reportée aux bornes de la zone médiane. Les quantités étudiées ne dépendent pas du temps et sont fonction d'une seule variable, la distance au plan origine P_1.

Les plans limitant la zone médiane, P_1 et P_2 sont les plans des jonctions $p-i$ et $i-p$ supposées abruptes (step junctions). On supposera pour plus de généralité qu'au niveau de P_1 existe une zone de recombinaison élevée pour tenir compte d'une éventuelle imperfection de la structure cristalline, l'épaisseur de cette zone étant très inférieure à celle de la zone médiane.

Équations de base. — On polarise M_2 négativement par rapport à M_1.

En admettant que les porteurs se déplacent dans la zone médiane surtout par entraînement dû au champ, on peut négliger les courants de diffusion et les équations deviennent en négligeant la recombinaison :

$$(\mathrm{I})\left\{\begin{array}{ll}(1) & \dfrac{d\mathrm{E}}{dx}=\dfrac{4\pi q}{\mathrm{K}\varepsilon_0}(p-u),\\ (2) & \mathrm{I}=q(p\mu_p+u\mu_u)\,\mathrm{E},\\ (3) & \mu_p\dfrac{d}{dx}(p\mathrm{E})=g,\end{array}\right.$$

avec

$$g=g_0+\frac{\mathrm{I}}{q}g_k\mathrm{E}^k; \tag{4}$$

g_0, nombre de paires électrons-trous engendrées par agitation thermique à la température considérée, par unité de volume et par seconde;

$g_k\mathrm{E}^k$, nombre de paires électrons-trous engendrées par ionisation du matériau par un électron ou un trou se déplaçant sous l'action du champ E par unité de longueur et par seconde ([1]), ([2]).

L'étude du système (I) est facilitée par l'emploi des quantités réduites G, λ, ξ, u, v dont la définition a été donnée dans une Note antérieure ([3]).

Résultats ([4]). — L'intégration du système (I), compte tenu des conditions aux limites, conduit aux résultats suivants :

— Pour des courants faibles, le champ électrique est, dans la zone médiane, fonction croissante de l'abscisse. La tension est alors fonction croissante du courant.

— A partir d'une certaine valeur du courant, le champ électrique présente un minimum dans la zone intrinsèque. Ce minimum apparaît d'abord en P_1 et se déplace ensuite vers le milieu de la zone médiane, position qui a un caractère asymptotique.

— Au-delà d'un certain courant, le champ au voisinage du minimum décroît, la tension étant alors fonction décroissante du courant conduisant à une résistance dynamique négative.

— A courant fort, l'ionisation est localisée en deux zones voisines de P_1 et P_2 dans lesquelles se développent des champs intenses, les champs existant dans le restant de la zone médiane étant beaucoup plus faibles comme on vient de l'indiquer.

— La résistance négative est d'autant plus faible que l'exposant k figurant

dans l'égalité (4) est plus élevé, la tension décroissant comme $I^{-\frac{1}{k-2}}$. Elle est liée intimement au fait que le taux d'ionisation total dans une section droite est proportionnel au courant.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) MAC KAY, *Phys. Rev.*, **94**, nº 4, 1954, p. 877-884.

(2) MILLER, *Phys. Rev.*, **99**, nº 4, 1955, p. 1234-1241.

(3) A. LEBLOND, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 85.

(4) L'ensemble des calculs sera publié prochainement.

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques des ferrites de gadolinium.* Note de M. **RENÉ PAUTHENET**, transmise par M. Louis Néel.

Étude magnétique des deux ferrites de gadolinium : $Fe_2O_3.Gd_2O_3$, type pérovskite, et $5Fe_2O_3.3Gd_2O_3$, type grenat. Interprétation de mesures antérieures.

Dans une Note antérieure (1) (désignée par N dans la suite), nous avons publié les courbes de variations thermiques de $\sigma_{H,T}$, aimantation molaire exprimée en magnétons de Bohr pour un champ H et une température T, et de $1/\chi_M$, inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire, d'une substance de composition globale $Fe_2O_3.Gd_2O_3$, appartenant à la série des ferrites de terres rares découverts par H. Forestier et G. Guiot-Guillain (2). L'étude d'autres préparations du même corps, effectuées à différentes températures, a donné les mêmes valeurs de $1/\chi_M$, mais des valeurs de $\sigma_{0,T}$ qui sont dans un rapport constant, pour une même préparation, avec les valeurs indiquées dans N aux mêmes températures. D'autre part, les valeurs de $\sigma_{0,T}$ indiquées par A. Gilleo (3) pour un monocristal de $Fe_2O_3.Gd_2O_3$ ne s'accordent pas avec les nôtres. De plus, F. Bertaut (4) a montré que le modèle proposé par L. Néel (5) pour interpréter les propriétés magnétiques de la substance étudiée dans N, n'était pas compatible avec la structure pérovskite plus ou moins déformée donnée par G. Guiot-Guillain (6) et S. Geller (7) pour les corps de formule générale $Fe_2O_3.M_2O_3$ dans laquelle M est un ion de la série des terres rares. Il s'agissait d'expliquer ces divergences.

F. Bertaut et F. Forrat (4) ont préparé le composé $5Fe_2O_3.3Gd_2O_3$ et montré que sa structure était du type grenat. Nous avons fait l'étude magnétique de cette substance par la méthode d'extraction axiale (8) entre 2,2 et 750° K. Comme dans N, les courbes ($\sigma_{H,T}$, H), à température constante, sont du type :

$$\sigma_{H,T} = \sigma_{0,T} + \chi_M H. \qquad (1)$$

Les courbes ($\sigma_{0,T}$, T) et ($1/\chi_M$, T) sont représentées sur la figure 1. En

comparant les résultats donnés dans N, nous remarquons que la température de compensation Θ_3 est à 290° K au lieu de 306° K et que la température Θ_1 indiquée dans N vers 570° K comme étant une température de compensation au sens de L. Néel (9) ou bien une température de transition au sens de Y. Yafet et C. Kittel (10) est en fait le point de Curie ferromagnétique, situé à 564° K, de $5 Fe_2O_3 . 3 Gd_2O_3$. Le maximum de susceptibilité à la température Θ_4 et le point de Curie Θ_2 n'ont pas été retrouvés sur cette substance.

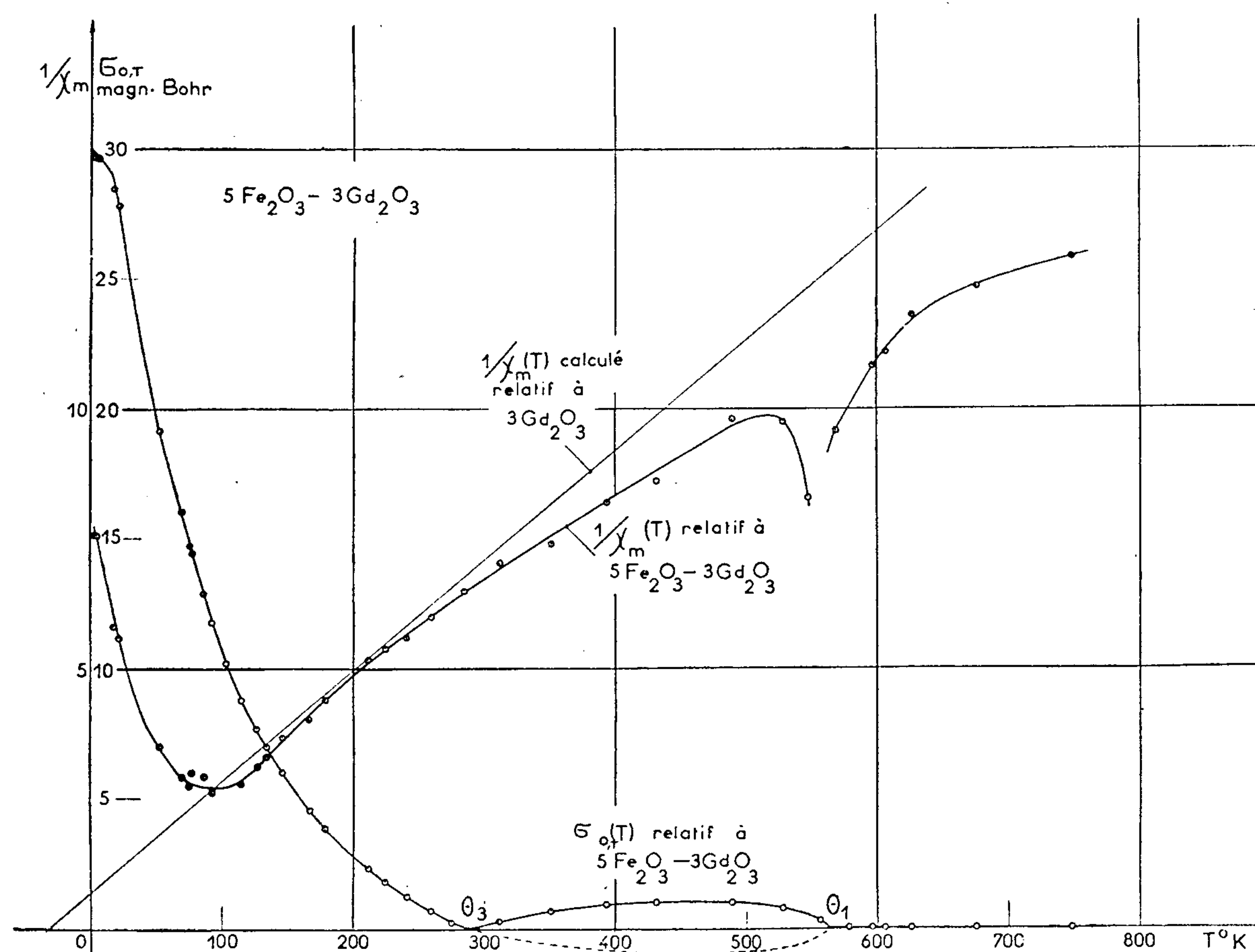


Fig. 1.

Nous avons, d'autre part, repris l'étude, entre 4,25 et 698° K, des monocristaux de $Fe_2O_3 . Gd_2O_3$, préparés par J. P. Remeika (11), et dont S. Geller (7) a montré que la structure était du type pérovskite. Les courbes ($\sigma_{H,T}$, H), à température constante, présentent une certaine analogie avec celles de $Fe_2O_3\alpha$ (12); elles peuvent être représentées par une loi du type (1), mais $\sigma_{0,T}$ est petit. Les courbes ($\sigma_{0,T}$, T) et ($1/\chi_M$, T) sont représentées sur la figure 2. La température Θ_2 indiquée dans N comme étant la température de Curie de la substance étudiée est plus précisément la température de Curie du faible ferromagnétisme qui se manifeste dans $Fe_2O_3 . Gd_2O_3$. Les valeurs de $\sigma_{0,T}$ s'accordent avec deux déterminations de A. Gilleo (3) à 77 et 300° K. Le point Θ_4 n'a pas été retrouvé (13).

Les propriétés de la substance étudiée dans N s'interprètent quantitativement à 2 % près, en supposant qu'il s'agit du mélange : 0,26 g de $5 Fe_2O_3 . 3 Gd_2O_3$, 0,64 g de $Fe_2O_3 . Gd_2O_3$ et 0,1 g de Gd_2O_3.

Les points de compensation Θ_3 et les points de Curie Θ_1 sont spécifiques de $5Fe_2O_3.3M_2O_3$; les points de Curie Θ_2 sont spécifiques de $Fe_2O_3.Gd_2O_3$.

Le modèle proposé par L. Néel ([5]) permet d'interpréter schématiquement les propriétés magnétiques de $5Fe_2O_3.3Gd_2O_3$. On peut dire que les ions Fe forment un assemblage ferrimagnétique formé du sous-réseau *a* et du sous-réseau *d*, avec des interactions *a-d* négatives et fortes. A basse température, ces deux sous-réseaux se saturent et l'aimantation résultante est celle de 6 ions Fe^{+++} dans un sens, 4 dans l'autre, soit 10 μ_B. A son tour, cet assem-

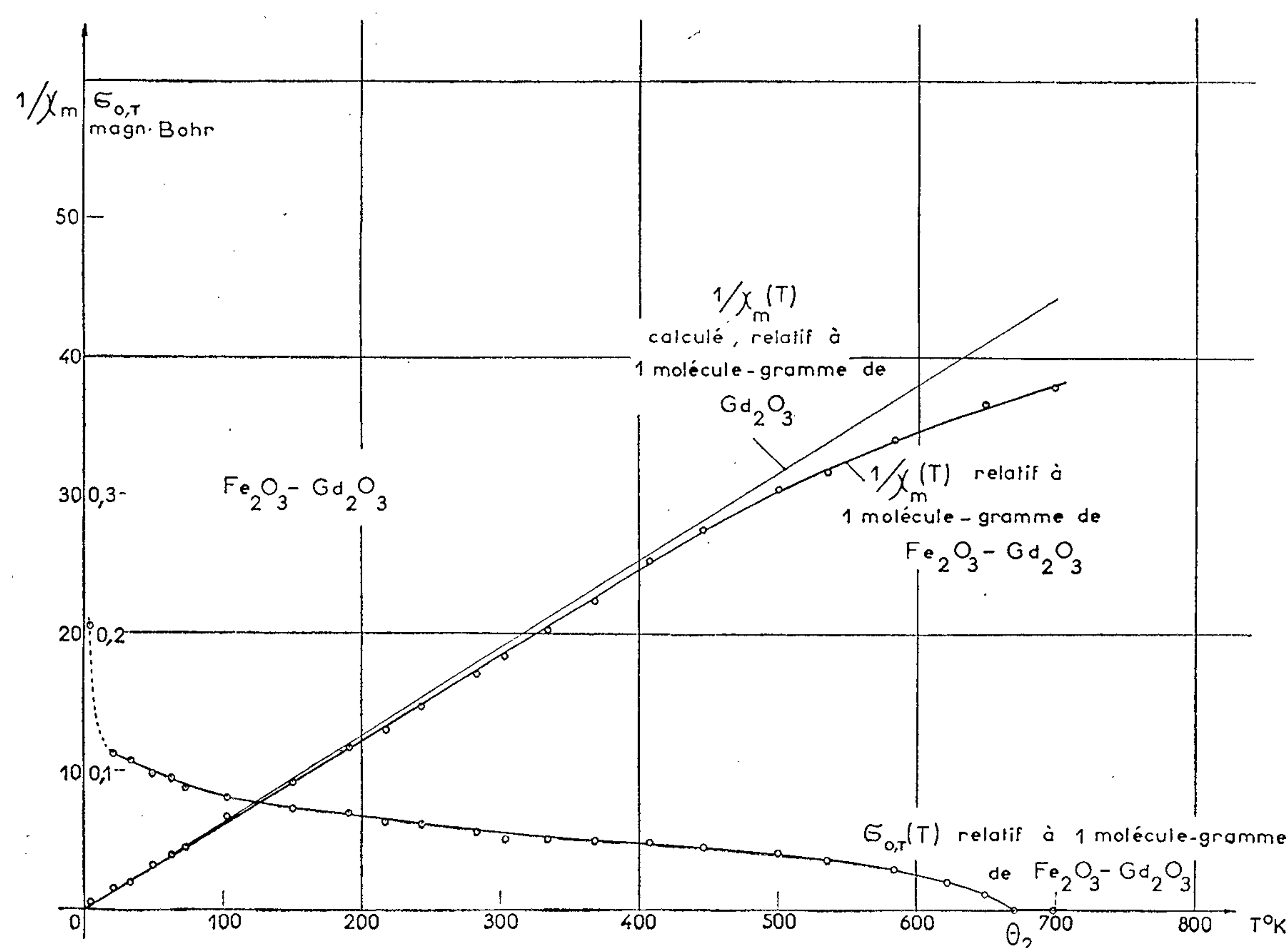


Fig. 2.

blage ferrimagnétique d'ions Fe aimante le sous-réseau *c* des ions Gd en sens inverse de sa propre aimantation résultante, sous l'influence d'interactions *c-d* négatives (plus faibles d'ailleurs que les interactions *a-d*). Cette aimantation des ions Gd, d'abord faible à haute température, augmente rapidement quand la température s'abaisse puisque leur susceptibilité varie comme $1/T$, devient égale et opposée, pour $T = 290^\circ$ K, à l'aimantation des ions Fe : c'est le point de compensation. L'aimantation résultante totale change alors de sens. A très basse température, le sous-réseau des ions Gd se sature à son tour comme le montre l'augmentation de $1/\chi_M$ et tend vers $6 \times 7 = 42$ μ_B. L'aimantation résultante théorique est de $42 - 10 = 32$ μ_B. L'expérience donne 30 μ_B. La différence provient peut-être d'une saturation incomplète.

Le faible moment ferromagnétique du ferrite pérovskite $Fe_2O_3.Gd_2O_3$ est à rapprocher de celui de $Fe_2O_3\alpha$ et provient peut-être d'une compensation imparfaite des deux sous-réseaux d'ions Fe ([14]).

Une interprétation plus complète de ces résultats fera l'objet de publications ultérieures.

(1) R. PAUTHENET et P. BLUM, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 33.
(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1844.
(3) *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1641.
(4) F. BERTAUT et F. FORRAT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 382.
(5) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.
(6) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1832; 242, 1956, p. 793.
(7) *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1641.
(8) R. PAUTHENET, *Ann. de Phys.*, 7, 1952, p. 48.
(9) *Ann. de Phys.* 3, 1948, p. 137.
(10) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 290.
(11) M. J. P. Remeika nous a fourni ces monocristaux.
(12) L. NÉEL et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2172.
(13) Nous avons vérifié que l'existence du point Θ_4 obtenu dans N résultait d'une erreur de mesure.
(14) L. NÉEL, *Ann. de Phys.*, 4, 1949, p. 249.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Les équations fondamentales d'un électromagnétisme classique non conservatif.* Note (*) de M. **ÉMILE DURAND**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur a donné (1), il y a une dizaine d'années, une généralisation des équations de Maxwell, en s'inspirant de la représentation matricielle de la théorie de Dirac, mais avec quatre matrices de base ε_p de type différent et obéissant aux relations $\varepsilon_p\varepsilon_q^+ + \varepsilon_q\varepsilon_p^+ = 2\delta_{pq}$ avec $p, q = 1, 2, 3, 4$. Ces équations correspondaient à un électromagnétisme non conservatif où les charges électriques ou magnétiques pouvaient non seulement se déplacer, mais aussi être créées ou disparaître. Nous allons faire un exposé plus élémentaire de cette théorie en donnant une interprétation concrète de toutes les grandeurs. On verra en particulier que les champs invariants de création ou d'annihilation sont directement liés aux débits des sources volumiques d'électricité et de magnétisme.

On peut partir des équations classiques (2) reliant les quadripotentiels électrique A^p et magnétique $A^\star_p$ aux densités de courants-charges électrique J^p et magnétique $J^\star_p$

$$(1)\qquad \partial_q\partial^q A^p = -\mu_0 J^p \quad \text{ou} \quad A^p = \frac{\mu_0}{4\pi}\int_v [J^p]\,\frac{dv}{r},$$

$$(2)\qquad \partial_q\partial^q A^p_\star = -\varepsilon_0 J^p_\star \quad \text{ou} \quad A^p_\star = \frac{\varepsilon_0}{4\pi}\int_v [J^p_\star]\,\frac{dv}{r}.$$

On utilise les coordonnées d'Univers avec $x_4 = ict$; $cA^4 = iV$; $cA^4_\star = iV_\star$; $J^4 = ic\rho$; $J^4_\star = ic\rho^\star$. D'après la règle de sommation de 1 à 4 sur les indices

muets, $\partial_q \partial^q$ est le dalembertien. Les intégrales sont étendues à tout le volume v où l'on rencontre des courants-charges. Si J^p et $J^p_\star$ contiennent aussi des densités singulières ([3]) il peut y avoir implicitement des intégrales de surface, des intégrales curvilignes et même des sources ponctuelles sous cette forme symbolique d'intégrale de volume.

S'il y a des sources d'électricité et de magnétisme, on n'a plus les équations de conservation $\partial_p J^p = 0$ et $\partial_p J^p_\star = 0$. Si l'on désigne par $\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}_*$ les débits respectifs des sources volumiques, on a

$$\partial_p J^p = \mathcal{D}, \qquad \mathcal{D}_p J^p_\star = \mathcal{D}_*. \tag{3}$$

$\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}_*$ peuvent éventuellement être des densités volumiques singulières qui correspondent à des sources ponctuelles, linéaires ou superficielles.

Avec les deux quadripotentiels précédents on peut définir un champ à huit composantes (un tenseur antisymétrique H^{pq} et deux invariants Ω, Ω_*) par les relations

$$H^{pq} = [\partial^p A^q - \partial^q A^p] + ic\mu_0 \overline{[\partial^p A^q_\star - \partial^q A^p_\star]}, \tag{4}$$

$$\Omega = \partial_q A^q, \qquad \Omega_* = \partial_q A^q_\star. \tag{5}$$

La barre qui surmonte le deuxième crochet de (4) désigne le dual de ce tenseur ([4]). Le tenseur H^{pq} peut se décomposer en deux vecteurs d'espace $\vec{K}$ et $\vec{L}$ par les définitions $H^{uv} = K^w$; $icH^{w4} = L^w$; (4) peut donc se décomposer en deux équations vectorielles d'espace, soit

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{K} &= \mathrm{rot}\,\vec{A} - \mu_0 \left[\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, V_* + \partial_t \vec{A}_* \right], \\ \vec{L} &= -\left[\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, V + \partial_t \vec{A} \right] - \varepsilon_0^{-1}\, \mathrm{rot}\,\vec{A}_*. \end{aligned} \right. \tag{6}$$

On peut aussi décomposer H^{pq} en sa partie électrique et en sa partie magnétique en posant

$$H^{pq} = B^{pq} + \mu_0 B^{pq}_\star \tag{7}$$

qui se décompose en deux relations vectorielles d'espace

$$\vec{K} = \vec{B} + \mu_0 \vec{E}_*, \qquad \vec{L} = \vec{E} + \varepsilon_0^{-1} \vec{B}_*. \tag{8}$$

Dans (8), $\vec{B}$ est l'induction magnétique des courants électriques $\vec{J}$, tandis que $\vec{B}_*$ est l'induction électrique des courants magnétiques $\vec{J}_*$. Le vecteur $\vec{E}$ est le champ électrique des charges ρ tandis que E_* est le champ magnétique des masses magnétiques ρ_*.

En appliquant l'opérateur ∂_q à (4), ou a la relation duale, et en tenant compte de (1), (2), (5), on obtient les équations du premier ordre pour les champs, qui généralisent les équations de Maxwell, soit

$$\partial_q H^{pq} - \partial^p \Omega = \mu_0 J^p, \tag{9}$$

$$\partial_q \overline{H^{pq}} - ic\mu_0 \partial^p \Omega_* = ic^{-1} J^p_\star. \tag{10}$$

Sous forme vectorielle d'espace, elles se décomposent en quatre équations qui s'écrivent

$$(11)\quad \begin{cases} \overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{K} - \varepsilon_0\mu_0\partial_t\vec{L} - \mathrm{grad}\,\Omega = \mu_0\vec{J}, \\ \mathrm{div}\,\vec{L} + \partial_t\Omega = \varepsilon_0^{-1}\rho; \end{cases}$$

$$(12)\quad \begin{cases} \overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{L} + \partial_t\vec{K} + \varepsilon_0^{-1}\,\mathrm{grad}\,\Omega_* = -\vec{J}_*, \\ \mathrm{div}\,\vec{K} + \mu_0\partial_t\Omega_* = \rho_*. \end{cases}$$

En appliquant l'opérateur ∂_p à (1) ou (2) et en tenant compte de (3), (5), on obtient

$$(13)\quad \partial_q\partial^q\Omega = -\mu_0\mathcal{O}, \qquad \partial_q\partial^q\Omega_* = -\varepsilon_0\mathcal{O}_*.$$

Ces formules relient directement les champs de création aux débits des sources.

La densité de force quadridimensionnelle f^p que le nouveau champ H^{pq}, Ω, Ω_*, exerce sur les courants-charges électriques et magnétiques peut s'écrire

$$(14)\quad f^p = J_q H^{pq} - ic\varepsilon_0 J_q^* \overline{H^{pq}} - \Omega J^p - \Omega_* J_*^p.$$

Sous forme vectorielle d'espace, (14) se décompose en

$$(15)\quad \begin{cases} \vec{f} = \{\rho\vec{L} + [\vec{J}\times\vec{K}] - \Omega\vec{J}\} + \{\mu_0^{-1}\rho_*\vec{K} - \varepsilon_0[\vec{J}_*\times\vec{L}] - \Omega_*\vec{J}_*\}, \\ icf^4 = -(\vec{J}.\vec{L}) - \mu_0^{-1}(\vec{J}_*.\vec{K}) + c^2(\rho\Omega + \rho_*\Omega_*). \end{cases}$$

Si l'on généralise le tenseur de Maxwell T^{pq} sous la forme

$$(16)\quad T^{pq} = \frac{1}{2\mu_0}\{\overline{H^{pr}}\,\overline{H^{q}{}_{;r}} - H^{pr}H^{q}{}_{;r}\} - \frac{1}{\mu_0}\{\Omega H^{pq} + ic\mu_0\Omega_*\overline{H^{pq}}\} + \frac{1}{2}\left\{\frac{\Omega^2}{\mu_0} + \frac{\Omega_*^2}{\varepsilon_0}\right\}\delta^{pq},$$

on montre aisément en utilisant l'identité

$$(17)\quad \overline{B^{q}{}_{;r}}\,\partial_q\overline{B^{pr}} - B^{q}{}_{;r}\,\partial_q B^{pr} \equiv \overline{B^{p}{}_{;r}}\,\partial_q\overline{B^{qr}} - B^{p}{}_{;r}\,\partial_q B^{qr}$$

que l'on a la relation

$$(18)\quad f^p = \partial_q T^{pq}.$$

Quand $p = 4$ dans (18), on a l'équation du bilan énergétique

$$(19)\quad \partial_w T^{4w} + \partial_4 T^{44} = f^4$$

avec

$$(20)\quad \begin{cases} icT^{4w} = \mu_0^{-1}\{[L^u K^v - L^v K^u] + \Omega L^w - \varepsilon_0^{-1}\Omega_* K^w\}, \\ T^{44} = \frac{1}{2}\{\mu_0^{-1}K^2 + \varepsilon_0 L^2\} + \frac{1}{2}\left\{\frac{\Omega^2}{\mu_0} + \frac{\Omega_*^2}{\varepsilon_0}\right\}. \end{cases}$$

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) E. DURAND, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 567.

(2) Pour les courants-charges magnétiques, *voir* par exemple : L. DE BROGLIE, *Propa-*

gation des ondes électromagnétiques, Gauthier-Villars, Paris, p. 96; E. DURAND, *Rev. Gén. Électr.*, **64**, 1955, p. 350-356.

(3) E. DURAND, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, **73**, 1956, p. 75.

(4) $A_\star^p$ peut d'ailleurs être considéré comme le dual d'un tenseur antisymétrique de rang trois, tel que $A_\star^p \to A_\star^{[qrs]}$, p, q, r, s étant une permutation impaire de 1, 2, 3, 4, d'où $A_\star^{[uv4]} \to A_\star^{w}, A_\star^{[123]} \to -A_\star^4$; la définition (4) de H^{pq} prend la forme

$$H^{pq} = [\partial^p A^q - \partial^q A^p] - ic\mu_0 \partial_r A_\star^{[pqr]}.$$

OPTIQUE. — *Sur la dépolarisation du rayonnement dans un milieu diffusant.*

Note (*) de Mlle **JACQUELINE LENOBLE**, transmise par M. Jean Cabannes.

On montre comment on peut appliquer la méthode de Chandrasekhar à l'étude de la dépolarisation du rayonnement dans un milieu diffusant, problème d'intérêt géophysique. Un cas simple, traité à titre d'exemple, prouve que la dépolarisation peut être assez lente.

La dépolarisation du rayonnement par diffusion dans un milieu à grosses particules est un phénomène bien connu et facilement observable dans les cas de très forte diffusion où une épaisseur optique suffisante pour avoir la dépolarisation totale est vite atteinte. Mais dans certains milieux, comme la brume, la mer, surtout quand il y a un terme d'absorption propre, il peut être intéressant de suivre plus en détail le processus de dépolarisation; on pourra ainsi déterminer si les forts degrés de polarisation trouvés dans la mer (1) ont leur origine essentielle dans la polarisation du ciel ou dans l'existence d'une diffusion polarisante.

Pour tenir compte de la polarisation dans le calcul du rayonnement diffusé, nous utiliserons la notation matricielle de S. Chandrasekhar (2) qui représente une grandeur caractérisant l'énergie du rayonnement, par exemple la luminance, par une matrice de la forme $\mathcal{L} = \begin{pmatrix} L_l \\ L_r \\ U_L \\ V_L \end{pmatrix}$, L_l et L_r étant les luminances correspondant aux vibrations suivant deux axes perpendiculaires arbitraires l et r dans le plan d'onde. Ce rayonnement, de luminance totale $L = L_l + L_r$, peut être considéré comme la somme d'un rayonnement polarisé elliptiquement de luminance

$$L^{(p)} = (Q_L^2 + U_L^2 + V_L^2)^{\frac{1}{2}},$$

caractérisé par l'angle χ des axes principaux avec les axes l et r et par l'ellipticité $\operatorname{tg}\beta$, où

$$Q_L = L_l - L_r = L^{(p)} \cos 2\beta \cos 2\chi,$$
$$U_L = Q_L \operatorname{tg} 2\chi = L^{(p)} \cos 2\beta \sin 2\chi,$$
$$V_L = Q_L \operatorname{tg} 2\beta \sec 2\chi = L^{(p)} \sin 2\beta,$$

et d'un rayonnement naturel $L^{(n)} = L - L^{(p)}$.

L'équation de transfert s'écrit sous la forme habituelle ([3]), avec les mêmes conditions aux limites, en utilisant les matrices rapportées aux axes parallèle (l) et perpendiculaire (r) au plan méridien, et en remplaçant la fonction de phase par une matrice de phase P :

$$\mu \frac{d\mathcal{L}(\tau;\mu,\varphi)}{d\tau} = \mathcal{L}(\tau;\mu,\varphi) - \frac{1}{4}P(\mu,\varphi;\mu'_0,\varphi'_0)\mathcal{F}e^{\frac{\tau}{\mu'_0}}$$
$$- \frac{1}{4\pi}\int_{-1}^{+1}\int_0^{2\pi} P(\mu,\varphi;\mu',\varphi')\mathcal{L}(\tau;\mu',\varphi')\,d\mu'\,d\varphi'.$$

Si nous appelons $\mathcal{E}_d(\theta',\varphi')$ et $\mathcal{J}_d(\theta,\varphi)$ les matrices représentant l'éclairement incident suivant la direction (θ',φ') et l'intensité diffusée dans la direction (θ,φ), rapportées respectivement aux axes parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion, d'après la théorie de G. Mie ([4]), la loi de diffusion s'écrit sous la forme

$$\mathcal{J}_d(\theta,\varphi) = \begin{pmatrix} [\mu_1(\Theta)]^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & [\mu_2(\Theta)]^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_1(\Theta)\mu_2(\Theta)\cos\delta(\Theta) & \mu_1(\Theta)\mu_2(\Theta)\sin\delta(\Theta) \\ 0 & 0 & -\mu_1(\Theta)\mu_2(\Theta)\sin\delta(\Theta) & \mu_1(\Theta)\mu_2(\Theta)\cos\delta(\Theta) \end{pmatrix} \mathcal{E}_d(\theta',\varphi'),$$

où μ_1, μ_2 et δ sont des fonctions de l'angle Θ entre la direction d'incidence (θ',φ') et la direction de diffusion (θ,φ). Pour que la lumière naturelle soit diffusée sans être polarisée, il faut et il suffit que $\mu_1^2=\mu_2^2$, l'angle de déphasage $\delta(\Theta)$ restant quelconque; la théorie de Mie montre que, pour les grosses particules, $\mu_1^2-\mu_2^2$ passe par une succession de valeurs positives et négatives quand Θ varie de 0 à 180°, le nombre des points d'annulation augmentant avec les dimensions des particules; $\delta(\Theta)$ qui est évidemment nul vers l'avant et vers l'arrière, présente également une série d'oscillations autour de zéro, dépendant de la dimension des particules. Il ne semble donc pas déraisonnable d'utiliser, pour un milieu à grosses particules, une loi de diffusion moyenne de la forme

$$\mathcal{J}_d(\theta,\varphi) = \frac{K}{4\pi}p(\cos\Theta)\,I\,\mathcal{E}_d(\theta',\varphi'),$$

où I est la matrice unité; à la propriété de ne pas polariser la lumière naturelle, elle ajoute celle de conserver l'état de polarisation, quel qu'il soit, du rayonnement, par rapport à sa direction de propagation. Il suffit alors d'un double changement d'axes pour obtenir l'expression

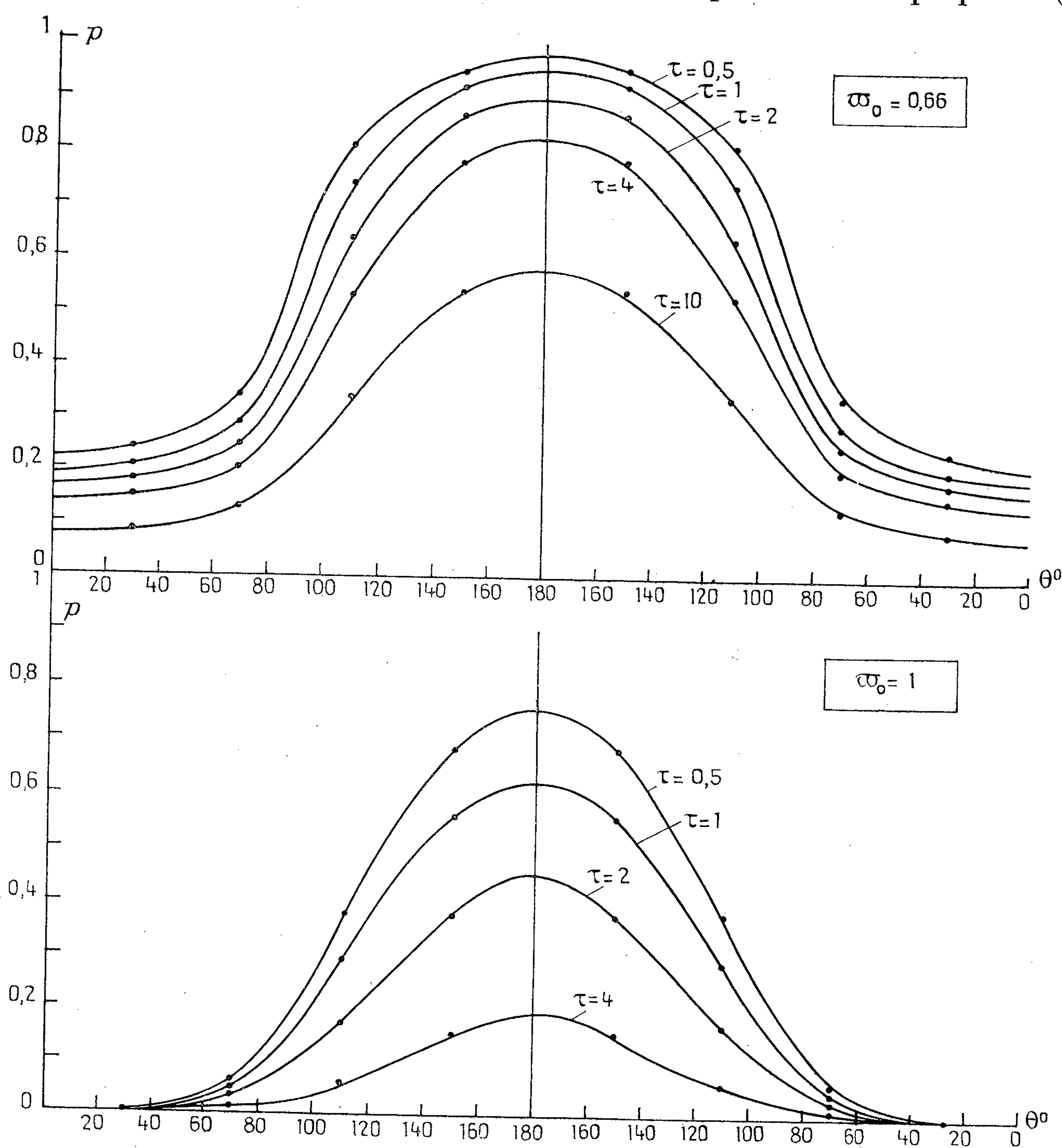
$$\mathcal{J}(\theta,\varphi) = \frac{K}{4\pi}P(\theta,\varphi;\theta',\varphi')\,\mathcal{E}(\theta',\varphi'),$$

rapportée aux axes l et r dans le plan méridien.

Nous avons appliqué ces résultats au cas simple d'un milieu d'épaisseur infinie, ayant une indicatrice de diffusion de la forme

$$P(\cos\Theta) = \frac{3}{4}\varpi_0(1+\cos\Theta)^2,$$

et recevant normalement ($\mu'_0 = -1$) un éclairement linéairement polarisé dans le plan méridien φ'_0; les calculs ont été faits par la méthode d'approximation de Chandrasekhar à l'ordre 2. Dans ce cas la luminance totale L et le degré de polarisation $p = L^{(p)}/L$ ne dépendent que de l'angle θ avec la verticale; la luminance totale est à toutes les profondeurs la même que si l'éclairement incident était naturel, et le taux de polarisation décroît en tendant vers o quand la profondeur croît. La figure montre pour diverses profondeurs optiques τ ([5])



la variation du taux de polarisation p, avec l'angle θ, dans le cas où $\varpi_0 = 1$ (pas d'absorption propre) et dans le cas où $\varpi_c = 0{,}66$ (absorption propre $= 1/3$ de l'absorption totale). Le rayonnement renvoyé vers le haut est très rapidement dépolarisé, au contraire la polarisation du rayonnement se propageant vers le bas diminue très lentement, surtout quand il existe un terme d'absorption propre.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) A. IVANOFF, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1809.

(2) *Radiative Transfer.*, Clarendon Press, Oxford, 1950.

(3) J. LENOBLE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 567; *Rev. d'Opt.*, 35, 1956, p. 1.

(4) *Ann. Phys.*, 25, 1908, p. 377.

(5) Rappelons que $\tau = KH$ et $\varpi_0 = k/K$, où K est le coefficient népérien d'absorption totale, k le coefficient népérien d'absorption par diffusion et H la profondeur réelle.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — *Calcul de l'effet Faraday dans un milieu gyroparamagnétique.* Note (*) de Mme **JEANNE SOUTIF-GUICHERD**, transmise par M. Louis Néel.

Le passage d'une onde linéaire à travers un milieu gyroparamagnétique est traité en appliquant les équations des champs circulaires développées précédemment. On en tire la valeur de l'absorption et de la rotation du plan de polarisation.

Dans la précédente Note (1) dont nous conserverons les notations, nous avons donné les équations de propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu gyroparamagnétique contenu dans un guide d'onde. Dans les conditions expérimentales usuelles, les ondes incidentes se propagent dans l'air avant et après leur passage dans le milieu étudié. Afin d'analyser la grandeur mesurée dans l'air (rotation du plan de polarisation) il faut écrire les équations de passage à travers les surfaces air-milieu et milieu-air que nous supposerons planes et situées respectivement en $z = 0$ et $z = l$.

Nous écrirons pour ces deux surfaces les continuités des composantes transversales des champs et des composantes normales des inductions. Supposons la substance irradiée par une onde H_{11} (mode le plus favorable à l'étude de l'effet Faraday). L'expression de l'onde totale (incidente + réfléchie) dans le milieu peut s'écrire :

$$\mathcal{E}_r = \frac{j}{\lambda_a\sqrt{\varepsilon_0}}(A_i - A_r)\sin\theta\,\frac{J_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)}{a\frac{r}{r_0}}\exp j\omega\left(t - \beta_a\frac{z}{c}\right),$$

$$\mathcal{E}_\theta = \frac{j}{\lambda_a\sqrt{\varepsilon_0}}(A_i - A_r)\cos\theta\,J_1'\left(a\frac{r}{r_0}\right)\exp j\omega\left(t - \beta_a\frac{z}{c}\right),$$

$$\mathcal{E}_z = 0,$$

$$\mathcal{H}_r = \frac{-\gamma_a}{\lambda_a\sqrt{\mu_0}}(A_i + A_r)\cos\theta\,J_1'\left(a\frac{r}{r_0}\right)\exp j\omega\left(t - \beta_a\frac{z}{c}\right),$$

$$\mathcal{H}_\theta = \frac{-\gamma_a}{\lambda_a\sqrt{\mu_0}}(A_i + A_r)\sin\theta\,\frac{J_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)}{a\frac{r}{r_0}}\exp j\omega\left[t - \beta_a\frac{z}{c}\right],$$

$$\mathcal{H}_z = \frac{1}{\sqrt{\mu_0}}(A_i - A_r)\cos\theta\,J_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)\exp j\omega\left[t - \beta_a\frac{z}{c}\right];$$

où A_i et A_r sont les amplitudes des ondes incidentes et réfléchies

$$\lambda_a = \frac{ac}{r_0\omega}, \qquad a = 1{,}84, \qquad \gamma_a = j\beta_a = j\sqrt{1-\lambda_a^2}.$$

L'onde transmise peut être considérée comme la somme de deux ondes polarisées circulairement du type étudié dans la précédente Note, soit

$$(1)\quad\left\{\begin{aligned}
\mathcal{E}_r &= \frac{1}{\lambda_0\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0}}\,\frac{J_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)}{a\frac{r}{r_0}}\left[\frac{1}{2}B_+\exp\left(j\theta-\omega\gamma_+\frac{z}{v}\right)-\frac{1}{2}B_-\exp\left(-j\theta-\omega\gamma_-\frac{z}{v}\right)\right]e^{j\omega t},\\
\mathcal{E}_\theta &= \frac{j}{\lambda_0\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0}}\,J'_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)\left[\frac{1}{2}B_+\exp\left(j\theta-\omega\gamma_+\frac{z}{v}\right)+\frac{1}{2}B_-\exp\left(-j\theta-\omega\gamma_-\frac{z}{v}\right)\right]e^{j\omega t},\\
\mathcal{E}_z &= 0,\\
\mathcal{H}_r &= \frac{-\gamma_0}{\lambda_0\sqrt{\mu\mu_0}}\,J'_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)\left[\frac{1}{2}B_+\exp\left(j\theta-\omega\gamma_+\frac{z}{v}\right)+\frac{1}{2}B_-\exp\left(-j\theta-\omega\gamma_-\frac{z}{v}\right)\right]e^{j\omega t},\\
\mathcal{H}_\theta &= \frac{-j\gamma_0}{\lambda_0\sqrt{\mu\mu_0}}\,\frac{J_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)}{a\frac{r}{r_0}}\left[\frac{1}{2}B_+\exp\left(j\theta-\omega\gamma_+\frac{z}{v}\right)-\frac{1}{2}B_-\exp\left(-j\theta-\omega\gamma_-\frac{z}{v}\right)\right]e^{j\omega t},\\
\mathcal{H}_z &= \frac{1}{\sqrt{\mu_z\mu_0}}\,J_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)\left[\frac{1}{2}B_+\exp\left(j\theta-\omega\gamma_+\frac{z}{v}\right)+\frac{1}{2}B^-\exp\left(-j\theta-\omega\gamma_-\frac{z}{v}\right)\right]e^{j\omega t},
\end{aligned}\right.$$

où

$$\lambda_0 = \frac{ac}{r_0\omega\sqrt{\varepsilon\mu_z}}, \qquad \gamma_0 = j\beta_0 = j\sqrt{1-\lambda_0^2}, \qquad v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu_z}}.$$

Les conditions aux limites pour $z = 0$ imposent :

$$B_+ = B_- = B = \frac{2A_i}{\sqrt{\mu_z}}\,\frac{\gamma_a\sqrt{\mu}}{\gamma_a\sqrt{\mu}+\gamma_0\sqrt{\varepsilon}},$$

$$A_r = A_i\,\frac{\gamma_0\sqrt{\varepsilon}-\gamma_a\sqrt{\mu}}{\gamma_0\sqrt{\varepsilon}+\gamma_a\sqrt{\mu}}.$$

Les infiniment petits du premier ordre négligés dans les équations précédentes auraient comme conséquence l'apparition dans l'onde réfléchie :

a. d'ondes E_{11} provoquée par la présence d'une petite composante E_z ;

b. d'ondes H_{11} en $\theta + \pi/2$ donc de polarisation croisée.

Milieu gyromagnétique. — Les équations (1) font intervenir deux exponentielles que nous noterons globalement sous la forme :

$$\exp\left\{j\eta\theta + j\omega t - \omega\gamma_\eta\frac{z}{v}\right\}$$

où $\eta = \pm 1$ et γ_η représente la constante de propagation des ondes polarisées circulairement,

$$\gamma_\eta = \gamma_0\sqrt{\mu_r} + \gamma_0\eta g K, \qquad \text{où} \quad g = 0{,}42.$$

On groupe ce qui dépend de η et ce qui en est indépendant

$$\exp\left\{j\eta\left(\theta-\omega\beta_0 g K\frac{z}{v}\right)+j\omega\left(t-\beta_0\sqrt{\varepsilon\mu}\frac{z}{c}\right)\right\}.$$

Exponentielle indépendante de η. — Tant que μ_z reste inchangé, β_0 est une constante, seul le terme μ subit des variations à la résonance. Or, $\mu=\mu'-j\mu''$ avec $\mu'\simeq 1$ et μ'' très petit. Donc,

$$\sqrt{\mu}=\sqrt{\mu'}-\frac{j\mu''}{2}=\sqrt{\mu'}-j2\pi\chi''$$

et l'exponentielle devient : $\exp j\omega(t-\beta_0\sqrt{\varepsilon\mu'}z/c)\exp(-\omega 2\pi\chi''\beta_0 z/c)$. Sous cette forme, on peut voir que :

a. la vitesse de propagation de la phase dans le milieu gyromagnétique est $V=c/\omega\beta_0\sqrt{\varepsilon\mu'}=V_0\sqrt{\mu'/\mu_z}$ avec V_0 vitesse dans un milieu isotrope μ_z et la longueur d'onde dans le guide $\Lambda=\Lambda_g\sqrt{\mu'/\mu_z}$.

Remarquons que ces quantités ne dépendent que de χ'.

b. L'amplitude est affectée d'un coefficient d'absorption $2\pi\chi''\omega\beta_0/c$ qui ne dépend que de χ''.

Exponentielle dépendante de η. — Cette exponentielle apparaît dans les calculs sous la forme de somme ou de différence, mais K est complexe $K=4\pi(\xi'-j\xi'')$ et l'on a pour les sinus et les cosinus

$$\cos\left(\theta-\omega\beta_0 g K\frac{z}{v}\right)=\cos\left(\theta-4\pi\omega\beta_0 g\xi'\frac{z}{v}\right)+4\pi\omega\beta_0 g\xi''\frac{z}{v}\sin\left(\theta-4\pi\omega\beta_0 g\xi'\frac{z}{v}\right).$$

La deuxième partie est un infiniment petit négligeable, et les équations terminales seront de la forme

$$\mathcal{E}_r=\frac{j\beta}{\lambda_0\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0}}e^{-\alpha z}\sin(\theta-kz)\frac{J_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)}{a\frac{r}{r_0}}\exp j\omega\left(t-\beta_0\sqrt{\varepsilon\mu'}\frac{z}{c}\right)$$

avec

$$\alpha=2\pi\omega\beta_0\frac{\chi''}{c}\qquad\text{et}\qquad k=4\pi\omega\beta_0 g\frac{\xi''}{v}.$$

Sortie du milieu gyromagnétique ($z=l$). — A l'onde incidente B correspond une onde réfléchie B_r dans le milieu gyromagnétique et une onde transmise A_t dans l'air, de la forme

$$\mathcal{E}_r=\frac{jA_t}{\lambda_a\sqrt{\varepsilon_0}}\sin(\theta-\theta_0)\frac{J_1\left(a\frac{r}{r_0}\right)}{a\frac{r}{r_0}}\exp j(\omega t-\varphi).$$

Les autres composantes du champ se déduisent aisément de ces valeurs. Les conditions aux limites donnent

$$\theta_0=kl=8\pi^2 g\xi'\frac{l}{\Lambda_g},\qquad A_t=A_i e^{-\alpha l}\left[1-\left(\frac{\gamma_0\sqrt{\varepsilon}-\gamma_a\sqrt{\mu}}{\gamma_0\sqrt{\varepsilon}+\gamma_a\sqrt{\mu}}\right)^2\right].$$

Conclusion. — L'effet Faraday se traduit par la rotation θ_0 qui jouit des propriétés suivantes :

1° Elle est proportionnelle à l'épaisseur traversée.

2° Elle est inversement proportionnelle à Λ_g longueur d'onde dans le guide. On a donc intérêt pour un guide donné à travailler avec la plus petite longueur d'onde compatible avec l'apparition des modes supérieurs. En outre, θ_0 est directement proportionnel à la fréquence pour des guides homothétiques.

3° Elle est indépendante des valeurs du μ transversal et ne dépend que de la partie réelle (terme dispersif) de K.

4° On peut mesurer absolument ξ', connaissant Λ_g.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) J. Soutif-Guicherd, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1418.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre de rotation d'un système de deux molécules diatomiques en interaction électrostatique.* Note de MM. **Louis Galatry** et **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

Développement d'un calcul antérieur en vue d'obtenir les règles de sélection des spectres infrarouges de rotation d'un mélange gazeux comprimé composé de molécules polaires et de molécules non polaires. On envisage des interactions dipôle-dipôle induit et dipôle-quadrupôle. Les règles de sélection sont soit du type infrarouge, soit du type Raman.

Nous avons dans une précédente Note (1), proposé un modèle simple qui rend compte des principaux types de modifications spectrales jusqu'ici observées dans le domaine des fréquences de vibration des molécules diatomiques d'un mélange gazeux comprimé, composé de molécules polaires et non polaires : perturbation des bandes de vibration de la molécule polaire, perturbation des bandes induites de la molécule non polaire, apparition de fréquences de combinaison (2). Un modèle voisin, légèrement amélioré par l'intervention du moment quadrupolaire de la molécule non polaire a été presque simultanément exploité par J. Fahrenfort (3). Plus récemment enfin N. F. Hooge (4), utilisant notre formalisme (5), l'a adapté au calcul des intensités totales des bandes de combinaison observées dans les mélanges liquides par suppression des paramètres de rotation des molécules. Il a de plus justifié l'hypothèse que nous avions faite dans (1) sur l'indépendance des degrés de liberté de vibration des deux molécules.

Nous voudrions indiquer ici quelques conclusions que l'on peut tirer de ce modèle au sujet des modifications spectrales induites par augmentation de densité dans la région des fréquences de rotation des molécules en présence. Nous prendrons les mêmes notations que dans la référence (1); l'indice 1

indiquera la molécule polaire, l'indice 2 la molécule non polaire. D'après la référence ([1]) et en tenant compte du moment quadrupolaire permanent Q_p de la molécule non polaire ([3]), les éléments de matrice pour les transitions de rotation pure s'écrivent

$$\left\langle \varphi_F^\star \middle| \vec{M}_p + [\alpha_2^0]\, T_{21}\, \vec{M}_p + [\alpha_1^0]\, R_{12} Q_p \middle| \varphi_I \right\rangle \tag{1}$$

où R_{12} est le tenseur d'interaction dipole-quadrupole. Comme on peut le voir par un calcul simple ([6]), les énergies d'orientation sont faibles dans les mélanges $H_2 - ClH$ et $H_2 - CO$; et l'on peut comme *approximation zéro* considérer les fonctions d'onde de rotation comme non perturbées par la compression. Cette hypothèse nous permet d'obtenir une idée schématique de l'allure du spectre de rotation pure. Les éléments de matrice dus à la compression, s'écrivent alors, avec des notations évidentes

$$\left\langle \varphi_{l'_1}^\star \varphi_{l'_2}^\star \middle| [\alpha_2^0]\, T_{21}\, \vec{M}_p \middle| \varphi_{l_1} \varphi_{l_2} \right\rangle = \left\langle \varphi_{l'_2}^\star \middle| [\alpha_2^0] \middle| \varphi_{l_2} \right\rangle \left\langle \varphi_{l'_1}^\star \middle| T_{21}\, \vec{M}_p \middle| \varphi_{l_1} \right\rangle, \tag{2}$$

$$\left\langle \varphi_{l'_1}^\star \varphi_{l'_2}^\star \middle| [\alpha_1^0]\, R_{12} Q_p \middle| \varphi_{l_1} \varphi_{l_2} \right\rangle = \left\langle \varphi_{l'_1}^\star \middle| [\alpha_1^0] \middle| \varphi_{l_1} \right\rangle \left\langle \varphi_{l'_2}^\star \middle| R_{12} Q_p \middle| \varphi_{l_2} \right\rangle. \tag{3}$$

On sait ([7]) que les crochets de gauche des seconds membres de (2) et (3) ne sont des opérateurs non nuls que si les nombres quantiques l suivent les règles de sélection Raman. De plus, T_{21} agit linéairement et R_{12} bilinéairement sur les composantes de $\vec{M}_p$ et de Q_p, les coefficients des transformations étant indépendants des angles qui définissent l'orientation de chaque molécule par rapport à un repère fixe; ainsi les crochets de droite des seconds membres de (2) et (3) ne sont des vecteurs non nuls que lorsque les nombres l qui y figurent subissent respectivement des transitions de type infrarouge et Raman. Donc, d'après (1) les règles de sélection sont déterminées par la non-nullité du vecteur

$$\vec{\mu}_{IF} = \vec{\mathcal{M}}\, \delta_{l'_1}^{l_1 \pm 1}\, \delta_{l'_2}^{l_2} + \vec{\mathcal{M}}_1\, \delta_{l'_2}^{l_1 \pm 1}\, \delta_{l'_1}^{l_2, l_2 \pm 2} + \vec{\mathcal{M}}_2\, \delta_{l'_1}^{l_1, l_1 \pm 2}\, \delta_{l'_2}^{l_2, l_2 \pm 2}. \tag{4}$$

En ne mentionnant pas, pour simplifier les fréquences de combinaison de soustraction, on déduit de (4) la classification suivante :

1° *Transitions n'intéressant qu'une seule des deux molécules :*

$l'_1 = l_1$; $l'_2 = l_2$: Pas de transition

$l'_2 = l_2 + 2$: Apparition d'un spectre induit de type Raman de la molécule non polaire.

$l'_2 = l_2$; $l'_1 = l_1 + 1$: Variation de l'intensité des fréquences de rotation actives de la molécule non polaire.

$l'_1 = l_1 + 2$: Superposition à ce dernier spectre d'un spectre induit du type Raman de la molécule polaire.

2° *Transitions intéressant les deux molécules simultanément :*

$l'_2 = l_2 + 2$; $l'_1 = l_1 + 1$: Apparition, près d'une raie induite de la molécule non polaire, de la superposition des spectres de type.

$l'_1 = l_1 + 2$: Raman et infrarouge de la molécule polaire.

On peut s'attendre à ce que l'approximation utilisée soit d'autant plus satisfaisante que les transitions se font entre nombres quantiques l élevés, car les barrières de potentiel qu'on a négligé en première approximation tendent à élargir les termes les plus bas.

Nous remarquerons que, contrairement à ce qui a lieu pour les combinaisons des fréquences de vibration, l'intensité des fréquences de combinaison de rotation ne dépend pas des dérivées par rapport aux paramètres de vibration $\sqrt{m}.\delta r$ (m, masse réduite de la molécule et r, distance internucléaire). On en conclut que l'intensité de ces fréquences de combinaison ne doit pas dépendre beaucoup de la masse réduite des gaz en présence. [Pour les fréquences de vibration, la ligne (4), de la formule (b) de la référence ([1]) montre au contraire que l'intensité des fréquences de combinaison doit être maximum lorsque l'un des gaz en présence est H_2 ; ceci a bien été vérifié expérimentalement ([8])].

Des termes analogues à ceux que l'on a discuté ici se présentent lorsque l'on considère des combinaisons entre une fréquence de vibration d'une des molécules et une fréquence de rotation de l'autre. Ils conduiraient à une discussion voisine. Par ailleurs les spectres induits dont il est question ici ont été considérés indépendamment des spectres de distorsion électronique (type Kranendonk) qui prennent également place dans le spectre aux endroits des fréquences de transition Raman de la molécule non polaire ([9]).

([1]) L. Galatry et B. Vodar, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1072.

([2]) Pour une vue d'ensemble de la question *cf.* L. Galatry, R. Coulon, J. Robin et B. Vodar, *Spectrochimica Acta* (à paraître).

([3]) *Thèse*, Amsterdam, 1955.

([4]) *Thèse*, Amsterdam, 1956.

([5]) La formule (b) de la référence ([1]) est pratiquement identique au tableau de la page 26 de ([4]).

([6]) L. Galatry, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1955.

([7]) E. U. Condon, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 759.

([8]) R. Coulon, J. Robin et V. Bodar, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 956.

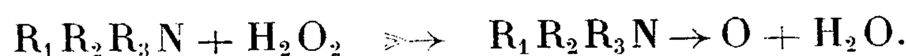
([9]) J. A. A. Ketelaar, J. P. Colpa et F. N. Hooge, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 413.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption de quelques oxydes d'amine tertiaire.* Note (*) de Mme **Raymonde Mathis-Noël**, MM. **Robert Wolf** et **Fernand Gallais**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'étude spectrographique d'un certain nombre d'oxydes d'amine tertiaire permet d'attribuer à la vibration de valence du groupement $N \rightarrow O$ une bande d'absorption située vers 950-970 cm^{-1}. D'autre part, on confirme dans l'hydrate et le chlorhydrate de l'oxyde de triméthylamine l'existence de l'ion hydroxytriméthylammonium.

L'action de l'eau oxygénée sur les amines tertiaires conduit à des oxydes

d'amine selon le schéma



$$R_1R_2R_3N + H_2O_2 \rightarrow R_1R_2R_3N \rightarrow O + H_2O.$$

Les spectres Raman de l'oxyde de triméthylamine, de son hydrate, de son chlorhydrate, ainsi que le spectre infrarouge de l'oxyde de pyridine ont été décrits (1), (2), (3), (4). Kahovec a attribué à la vibration de valence du groupement $N \rightarrow O$ la fréquence 944 cm^{-1} et Goubeau la fréquence 947 cm^{-1}.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption (5) des composés suivants, à l'état gazeux pour la triméthylamine (6), à l'état solide ou liquide pour les autres :

(I *a*)	Triméthylamine $(CH_3)_3N$	(I *b*)	$(CH_3)_3NO$
		(I *c*)	$(CH_3)_3NO$, ClH
		(I *d*)	$(CH_3)_3NO$, $2H_2O$
(II *a*)	Triéthylamine $(C_2H_5)_3N$	(II *b*)	$(C_2H_5)_3NO$, H_2O_2
(III *a*)	Tripropylamine $(n\text{-}C_3H_7)_3N$	(III *b*)	$(C_3H_7)_3NO$
(IV *a*)	Triéthanolamine $(HO—CH_2—CH_2)_3N$	(IV *b*)	$(HO—CH_2—CH_2)_3NO$
(V *a*)	Diméthylaniline $(CH_3)_2N—C_6H_5$	(V *b*)	$(CH_3)_2N(O)C_6H_5$

Nous avons observé les fréquences suivantes, exprimées en cm^{-1} :

(I *a*) 808-825-846; 1040; 1089-1100-1111; 1163-1181-1194; 1274; 1398; 1466.

(I *b*) 767; 775; 799; 952; 1020; 1060; 1119; 1170; 1244; 1265; 1320; 1340; 1466.

(I *c*) 760; 780; 805; 950; 1020; 1058; 1121; 1170; 1246; 1264; 1323; 1343; 1465.

(I *d*) 756; 773; 795; 950; 1020; 1060; 1120; 1170; 1244; 1266; 1321; 1342; 1466.

(II *a*) 780; 800; 860; 890; 908; 995; 1016; 1068; 1082; 1088; 1131; 1196; 1297; 1380; 1467.

(II *b*) 756; 782; 803; 859; 869; 915; 950; 1000; 1068; 1104; 1148; 1188; 1310; 1397; 1467.

(III *a*) 685; 752; 778; 825; 838; 883; 918; 997; 1006; 1040; 1067; 1088; 1176; 1265; 1290; 1339; 1362; 1380; 1467.

(III *b*) 685; 754; 778; 830; 844; 882; 917; 970; 1000; 1045; 1130; 1189; 1310; 1388; 1467.

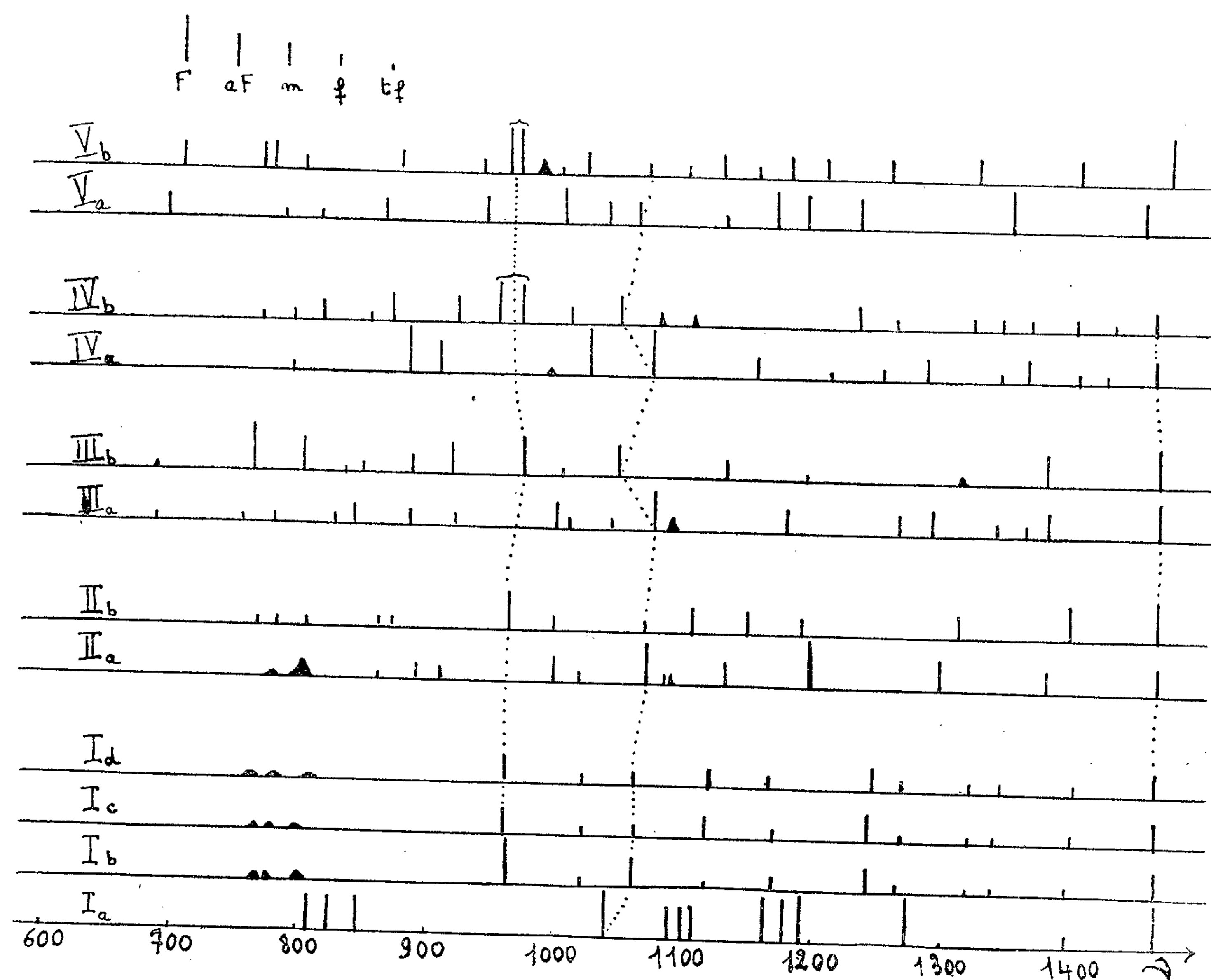
(IV *a*) 770; 880; 904; 990; 1020; 1070; 1145; 1210; 1250; 1282; 1342; 1362; 1401; 1422; 1465.

(IV *b*) 765; 790; 814; 852; 866; 917; 950; 968; 1006; 1045; 1075; 1100; 1230; 1260; 1320; 1342; 1366; 1401; 1430; 1467.

(V *a*) 690; 783; 810; 861; 942; 991; 1031; 1057; 1123; 1163; 1189; 1230; 1348; 1453; 1543; 1603.

(V *b*) 700; 767; 772; 795; 870; 934; 955; 961; 980; 997; 1016; 1063; 1096; 1122; 1150; 1175; 1203; 1253; 1320; 1400; 1473; 1508; 1550; 1603.

Les fréquences comprises entre 600 cm^{-1} et 1 500 m^{-1} sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

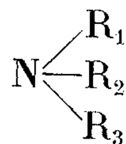


Comparaison des spectres des amines tertiaires et de leurs oxydes. — L'introduction de l'atome d'oxygène dans la molécule des amines tertiaires étudiées entraîne les modifications suivantes :

a. il apparaît une bande d'absorption nouvelle au voisinage de 950 cm^{-1}. Cette bande paraît devoir être attribuée avec certitude à la vibration de valence du groupement $N \rightarrow O$. Dans le cas des oxydes de triéthanolamine et de diméthylaniline, on observe deux bandes entre 950 et 970 cm^{-1} dont l'interprétation est difficile.

b. la bande au voisinage de 1060 cm^{-1} que l'on observe dans le spectre des amines et qu'on attribue ([7]) généralement à la vibration de valence du groupe C — N subsiste dans les spectres des oxydes correspondants, mais avec une intensité moindre et une fréquence légèrement différente.

c. la bande au voisinage de 1460 cm^{-1}, qui peut être attribuée à une vibration du groupement :



des amines tertiaires aliphatiques (I*a*, II*a*, III*a*, IV*a*) se retrouve sans changement de fréquence dans les oxydes correspondants.

Comparaison des spectres de l'oxyde de triméthylamine, de son hydrate et de son chlorhydrate. — *a.* Ces trois composés ont des spectres remarquablement semblables entre 600 et 1 500 cm^{-1}. En particulier la bande à 950 cm^{-1} que nous avons attribuée à la vibration de valence du groupement NO de l'oxyde se retrouve, contrairement à ce que nous attendions, à la même fréquence dans les spectres de l'hydrate et du chlorhydrate.

b. On observe des variations dans les intensités relatives de certaines bandes quand on passe de l'oxyde au chlorhydrate et à l'hydrate : diminution pour les bandes à 950 et 1060 cm^{-1}, augmentation pour la bande à 1120 cm^{-1}.

c. Le spectre du chlorhydrate montre vers 3 350 cm^{-1} une large bande qui suggère la présence d'un groupement OH. Entre 2 500 et 4 000 cm^{-1}, le dihydrate possède deux bandes d'absorption larges et intenses.

Ces résultats sont consistants avec l'existence dans le chlorhydrate de l'oxyde de triméthylamine d'un cation $HO-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ dans lequel le groupement N — O aurait une fréquence propre de valence égale à celle du groupement N $\rightarrow$ O. Ce même cation existerait dans l'hydrate $HO-\overset{+}{N}(CH_3)_3$, OH^-, H_2O. Le spectre de ce composé dans la région de 3 000 cm^{-1} résulterait de l'absorption du groupement OH, de l'anion OH^- et de l'eau de cristallisation, et il n'est pas possible de l'interpréter maintenant.

Une étude plus complète et plus détaillée sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) J. T. Edsall, *J. Chem. Phys.*, **4**, 1937, p. 225.

(2) L. Kahovec, *Anz, Akademie der Wissenschaften Wien, Math. und naturwiss. Klasse*, **81**, 1944, p. 32.

(3) J. Goubeau et I. Fromme, *Z. anorg. Chem.*, **258**, 1949, p. 18.

(4) C. Costa et P. Blasina, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 1955, p. 24.

(5) Au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer Mle 112 à prisme de sel gemme.

(6) J. Bellanato, M. T. Sardina et J. R. Barcelo, *Annales de la Real Sociedad Espanola de Fisica y quimica*, 51 B, 1955, p. 271.

(7) Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, London, Methuen and Cy, 1954.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Luminescence de cristaux aux basses températures. Naphtalène à 20°K.* Note de MM. **Paul Pesteil** et **Adnan Zmerli**, transmise par M. Jean Cabannes.

Etude expérimentale du naphtalène et de sept de ses dérivés méthylés. On montre que le spectre de phosphorescence verte du cristal de naphtalène à 20°K correspond à un niveau excité de symétrie $^3B_{2u}$ et ressemble au spectre de luminescence dans le proche ultraviolet. Importance de vibrations de distorsion des noyaux, de symétrie β_{1g}, qui donnent à la transition la symétrie apparente $^3B_{3u}$.

Comme suite à nos recherches sur la phosphorescence des substances aromatiques en milieu cristallin (1), (2), nous publions dans ce qui suit des résultats relatifs au naphtalène et à quelques-uns de ses dérivés méthylés.

J. Ferguson et T. Iredale (3) ont déjà montré que le spectre de phosphorescence dans le vert des dérivés halogénés et deutérés du naphtalène en solution présente le caractère d'une transition permise ^3B_u. D. P. Craig (4), (5) d'autre part, a prévu théoriquement que le niveau excité est de symétrie $^3B_{2u}$. Nous rappelons enfin que nous avons été amenés précédemment (6) à supposer que la luminescence du naphtalène dans le proche ultraviolet est une phosphorescence et provient d'un niveau excité de symétrie $^3B_{3u}$, et qu'une partie du spectre manque du côté ultraviolet (1391 cm^{-1}).

L'étude actuelle porte sur les cristaux purs suivants : naphtalène, α et β méthylnaphtalènes, 1-5, 1-6, 2-3, 2-6, 2-7 diméthylnaphtalènes. Les dérivés ont des bandes larges, même à 20°K; les premières bandes vers le violet sont aux positions suivantes : α : 20480; β : 20550; 1-5 : 20313; 1-6 : 20300; 2-3 : 20440; 2-6 : 20460; 2-7 : 20216 cm^{-1}. Les structures vibrationnelles font apparaître, comme l'avaient déjà remarqué Ferguson et Iredale (3), des vibrations totalement symétriques; les transitions électroniques sont donc bien permises par les règles de symétrie et correspondent bien, pour le naphtalène, à un niveau supérieur de symétrie ^3B_u.

La comparaison des déplacements par méthylation et l'application des règles de l'effet bathochrome montrent bien que la transition est de symétrie $^3B_{2u}$ (puisque, par exemple, $\nu_\alpha < \nu_\beta$).

Le spectre du naphtalène est bien mieux résolu mais la première raie n'est pas située dans la région où l'on pourrait l'attendre, c'est-à-dire vers 20700 cm^{-1}. Sa position est exactement 19326 cm^{-1}. Il est difficille d'admettre que cette raie soit la transition électronique pure; il faut donc, comme dans le cas de la luminescence proche ultraviolet, qu'une partie notable du spectre manque (6). Les quatre premières raies sont situées aux positions suivantes : 19326, 19283, 19238 et 18553. Les intervalles des trois dernières raies à la première qui sont de 43,90 et 773 cm^{-1} se retrouvent dans le spectre ultraviolet du naphtalène. Cela nous autorise donc à reporter la transition O′— O″ de 1391 cm^{-1} vers le violet de la première raie, c'est-à-dire à 20717 cm^{-1} et à attribuer à la structure vibrationnelle la symétrie $^3B_{3u}$; cela est d'ailleurs confirmé par l'étude de la polarisation du spectre obtenue à partir d'un monocristal étudié dans les directions principales de l'ellipsoïde des indices. Les raies, comme dans le cas du spectre ultraviolet, sont dues à des combinaisons de fréquences de vibration, de symétrie résultante β_{1g} (6).

Nous avons aussi repris les mesures de Ferguson (3) et de Kasha et Nauman (7) sur la phosphorescence du naphtalène en solution vitreuse (nous avons utilisé le polystyrolène comme solvant) et trouvé que, dans ce cas, le

spectre est bien analogue à celui des dérivés méthylés : spectre complet comprenant la transition O′ — O″ et des vibrations de symétrie α_{1g}.

Il semble ainsi établi que le spectre de phosphorescence du naphtalène, comme celui de nombreuses autres substances que nous avons déjà étudiées ([2]) peut apparaître, selon les cas, sous deux formes; tantôt complet avec des vibrations α_{1g}; tantôt incomplet avec des vibrations β_{1g}. Dans ce dernier cas, le dipôle résultant a alors la symétrie B_{3u}. Rappelons que c'est le contraire qui se produit pour le spectre ultraviolet où la transition B_{3u} devient B_{2u} par combinaison avec des vibrations de rotation β_{1g}. A ce propos, rappelons que la fréquence 1391 cm^{-1} résulte de l'addition des vibrations 512(α_{1g}) et 879(β_{1g}) ([6]), numérotées 9 et 20 par Pimentel et McClellan ([8]); or cette combinaison donne à la molécule de naphtalène une forme distordue tout à fait analogue à celle qui est donnée au benzène par la fréquence 1606 cm^{-1} ([2]).

Ajoutons encore que la durée de vie du spectre visible est de l'ordre de 3 s; Kasha et Nauman ([7]) ont trouvé $3,3.10^{-5}$ s pour la luminescence proche ultraviolet. Une durée de vie aussi brève que cette dernière n'exclut pas la possibilité d'une transition interdite T → S, bien au contraire; si l'on admet en effet que c'est l'interaction spin-orbite qui fait apparaître ces transitions T → S normalement interdites ([9]), l'application de la formule proposée par Craig ([5]) reliant la durée de vie τ à l'intervalle ΔE des niveaux T perturbé et S′ perturbateur montre que l'on trouve bien un rapport des deux τ voisin de 10^{-5}, à condition d'admettre un rapport des ΔE voisin de 10; cela représente une très bonne approximation si l'on suppose que le niveau perturbateur S′ des niveaux T, situés respectivement à 20 717 et 32 452 cm^{-1}, est celui qui correspond aux premières bandes faibles d'absorption qui commencent vers 31 400 cm^{-1}. La grande différence entre les durées de vie permet d'expliquer facilement pourquoi le spectre ultraviolet apparaît dès la température ordinaire, alors qu'on doit se rapprocher du zéro absolu pour obtenir le spectre vert : il suffit de remarquer que la désactivation par agitation thermique a beaucoup plus de prise sur un niveau dont la vie est de plusieurs secondes que sur un niveau de durée de vie de l'ordre de 10^{-5} s.

(1) P. Pesteil et A. Zmerli, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1789; **239**, 1954, p. 255; **240**, 1955, p. 1987 et 2217; **241**, 1955, p. 29.

(2) P. Pesteil et A. Zmelri, *Ann. Phys.*, **10**, 1955, p. 1079.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3160.

(4) D. P. Craig, *Proc. of the XIth Int. Congr.*, **1**, 1947, p. 411.

(5) *Rev. of pure and appl. chemistry*, *Austr.*, **3**, 1953, p. 207.

(6) A. Zmerli et P. Pesteil, *Comptes rendus*, **241**. 1955, p. 938.

(7) *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 516.

(8) *J. Chem. Phys.*, **23**, 1955, p. 245.

(9) D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 665.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'utilisation du cyclopropane comme gaz autocoupeur pour le remplissage des compteurs de Geiger.* Note (*) de M. **Jacques-Paul Vigne**, présentée par M. Francis Perrin.

Le remplissage des compteurs de Geiger au moyen d'un mélange de 10 % de cyclopropane pur et 90 % d'argon sous une pression totale de 100 mm Hg améliore leurs propriétés (seuil de démarrage, pente, temps mort, temps de restitution, amplitude des impulsions) et permet l'introduction d'une quantité notable de CO_2 sans modification de leur fonctionnement.

Je présente dans cette Note l'utilisation du cyclopropane comme gaz autocoupeur pour le remplissage des compteurs de Geiger.

Une étude systématique a montré que 10 % de cyclopropane et 90 % d'argon sous une pression globale de 100 mm Hg donnaient le plateau le plus étendu. C'est donc cette formule que j'ai adoptée dans la suite de ces essais.

Ce remplissage, primitivement mis au point pour le comptage de ^{14}C dans CO_2 présente, par rapport au remplissage classique (alcool-argon), un certain nombre d'avantages énumérés ci-après :

1° *Le seuil de démarrage* est abaissé d'environ 150 V (780 V au lieu de 930 V).

2° *La pente* est inférieure à 1 % avec de l'argon pur et à 3 % avec de l'argon à 99,5 %, toujours nettement inférieure de 2 à 4 % à celle obtenue pour le même compteur, dans les mêmes conditions, avec le remplissage classique.

3° Une étude oscillographique des impulsions a révélé une diminution considérable du temps mort et du temps de restitution, ainsi qu'une augmentation de l'amplitude des impulsions, ces mesures ayant été effectuées pour la tension moyenne de fonctionnement :

Compteur.	Temps mort (μs).	Temps de restitution (μs).	Amplitude (V).
N° 1 (alcool-argon)	330	1270	6
	330	1200	6
N° 1 (cyclopropane-argon)	190	760	9
	165	700	7
N° 2 (alcool-argon et cyclopropane-argon)	300	1080	8
	180	700	8

4° Le cyclopropane a un point d'ébullition de — 34° sous pression normale; il était à prévoir que ce remplissage permettrait le fonctionnement des compteurs à de très basses températures, bien inférieures,

étant donné la faible pression partielle du cyclopropane, à sa température d'ébullition.

Les essais que nous avons pu effectuer entre + 25 et — 7° ne montrent que des variations négligeables des caractéristiques des compteurs.

5° La substitution d'une certaine pression de CO_2 à la même pression d'argon élève la tension de fonctionnement du compteur sans raccourcir sensiblement la longueur du plateau dont la pente est cependant quelque peu augmentée :

	Plateau.	Pente.
Pas de CO_2	1000-1200 V	2 %
CO_2, 5 mm de Hg	1100-1300	9
CO_2, 9 »	1250-1450	8
CO_2, 20 »	1400-1550	12

6° Enfin, pour l'utilisation particulière qui nous intéresse, la mise en équilibre est extrêmement rapide : les compteurs voient leurs caractéristiques se stabiliser en quelques minutes.

(*) Séance du 13 février 1956.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul des courbes de résolution des systèmes de coïncidence utilisant des détecteurs à scintillation.* Note (*) de MM. **Louis Dick**, **Roger Foucher**, **Nils Perrin** et **Hamlet Vartapetian**, présentée par M. Francis Perrin.

En tenant compte des probabilités d'apparition du premier photoélectron et des fluctuations du photomultiplicateur et de l'électronique, on calcule les courbes de résolution d'un système de coïncidence retardée.

Considérons deux détecteurs à scintillation reliés à un circuit de coïncidence dans lequel on peut introduire des retards. Les deux détecteurs reçoivent simultanément ou non (vie moyenne de niveaux excités, temps de vol, etc.) un rayonnement d'énergie déterminée.

Les probabilités différentielles d'apparition du premier photoélectron dans les deux détecteurs seront :

$$\text{Voie I} : \quad \sim \frac{1}{\tau_a} e^{-\frac{t_1 - t_{n_1}}{\tau_a}}, \qquad \text{où} \quad 0 \leqq t_{n_1} \leqq \infty, \quad t_{n_1} \leqq t_1 \leqq \infty;$$

$$\text{Voie II} : \quad \sim \frac{1}{\tau_b} e^{-\frac{t_2 - t_{n_2}}{\tau_b}}, \qquad \text{où} \quad 0 \leqq t_{n_2} \leqq \infty, \quad t_{n_2} \leqq t_2 \leqq \infty;$$

où τ_a et τ_b sont les vies moyennes d'apparition du premier photoélectron données par la formule de Post et Schiff (1)

$$\tau_a \cong \frac{\tau}{R} \left\{ 1 + \frac{1}{R} \right\};$$

(τ, vie moyenne de la scintillation; R, nombre total de photoélectrons);

où t_{n_1} et t_{n_2} sont les retards dans la voie I et la voie II avec $t_{n_1} \lesseqgtr t_{n_2}$. Posons $t_n = t_{n_1} - t_{n_2}$ on aura $-\infty \leqq t_n \leqq \infty$. Nous admettons que le circuit de coïncidence détecte sur les deux voies le premier photoélectron. Le circuit de coïncidence donne une réponse lorsqu'un des événements apparaît au temps t et l'autre dans l'intervalle t à $t+\Delta t$. Δt correspond au temps d'ouverture du circuit ou temps de résolution électronique.

La mesure du nombre de coïncidences en fonction de t_n donne la courbe de résolution du système de coïncidence. Pour obtenir cette courbe, il faut calculer la probabilité que le premier photoélectron de la voie I apparaisse à t_1 et le premier photoélectron de la voie II dans l'intervalle t_1 à $t_1+\Delta t$ et la probabilité que le premier photoélectron de la voie II apparaisse à t_2 et le premier photoélectron de la voie I dans l'intervalle t_2 à $t_2+\Delta t$. La somme de ces deux probabilités donne la probabilité $P(t_n; \Delta t)$ d'avoir une coïncidence.

Si la probabilité d'émission du rayonnement de la voie II est $\sim e^{-t/\tau_x}$ où τ_x est la vie moyenne du niveau excité, la probabilité d'apparition du premier photoélectron devient :

$$\sim \frac{1}{\tau_b - \tau_x}\left(e^{-\frac{t_2}{\tau_b}} - e^{-\frac{t_2}{\tau_x}}\right),$$

le calcul de $P(t_n; \Delta t)$ donne

$-\infty \leqq t_n \leqq -\Delta t$:

$$P(t_n; \Delta t) = \frac{\tau_a^2}{(\tau_a+\tau_b)(\tau_a+\tau_x)}\left(e^{\frac{t_n+\Delta t}{\tau_a}} - e^{\frac{t_n-\Delta t}{\tau_a}}\right);$$

$-\Delta t \leqq t_n \leqq \Delta t$:

$$P(t_n; \Delta t) = 1 - \frac{\tau_a^2}{(\tau_a+\tau_b)(\tau_a+\tau_x)} e^{\frac{t_n-\Delta t}{\tau_a}} - \frac{\tau_b^2}{(\tau_a+\tau_b)(\tau_b-\tau_x)} e^{\frac{-t_n-\Delta t}{\tau_b}} + \frac{\tau_x^2}{(\tau_a+\tau_x)(\tau_b-\tau_x)} e^{\frac{-t_n-\Delta t}{\tau_x}};$$

$\Delta t \leqq t_n \leqq \infty$:

$$P(t_n; \Delta t) = -\frac{\tau_x^2}{(\tau_a+\tau_x)(\tau_b-\tau_x)}\left(e^{-\frac{t_n+\Delta t}{\tau_x}} - e^{\frac{-t_n-\Delta t}{\tau_x}}\right) + \frac{\tau_b^2}{(\tau_a+\tau_b)(\tau_b-\tau_x)}\left(e^{-\frac{t_n+\Delta t}{\tau_b}} - e^{\frac{-t_n-\Delta t}{\tau_b}}\right).$$

Les différentes fonctions qui interviennent dans $P(t_n; \Delta t)$ sont représentées sur la figure 1. Pour $\tau_x = 0$ on a les courbes de résolution pour l'émission simultanée des deux rayonnements.

Pour $\tau_a = \tau_b$, $\tau_x = 0$ et si τ_0 est la demi-largeur à demi-hauteur, on a

$$e^{-\frac{\tau_0}{\tau_a}} = e^{-\frac{\Delta t}{\tau_a}}\left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_a}}\right) \qquad (\tau_0 \cong \Delta t \text{ pour } \Delta t > 3\tau_a).$$

Si $\tau_b \geqq \tau_a$ l'abscisse du maximum de $P(t_n; \Delta t)$ sera

$$t_{n\max} = \frac{\Delta t(\tau_b - \tau_a)}{\tau_a + \tau_b} \qquad \text{et} \qquad P_{\max}(t_n; \Delta t) = 1 - e^{-\frac{2\Delta t}{\tau_a+\tau_b}}.$$

Pour $\Delta t = 3/2(\tau_a + \tau_b)$, on a

$$P_{\max}(t_n, \Delta t) = 0{,}95;$$

Pour $\Delta t = \tau_a + \tau_b$, on a

$$P_{\max}(t_n, \Delta t) = 0{,}86.$$

Dans ces calculs nous n'avons pas tenu compte des fluctuations dans les photomultiplicateurs et l'électronique.

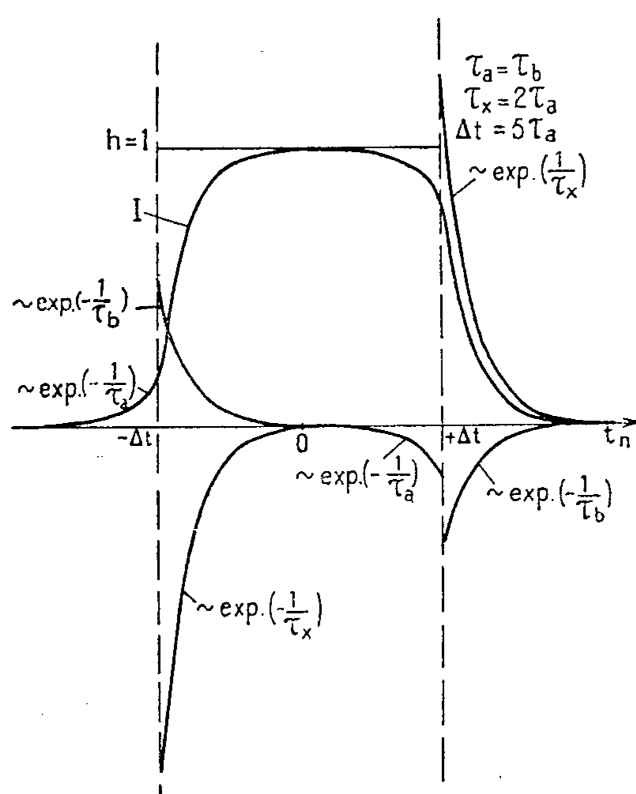


Fig. 1.

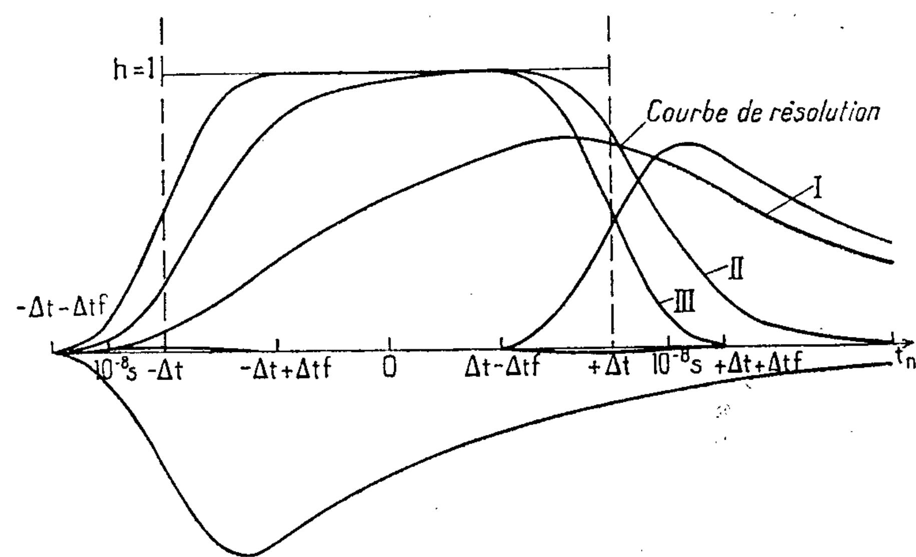


Fig. 2.

Fig. 1. — Décomposition de la courbe de résolution. Courbe I : résultante des fonctions.

Fig. 2. — Courbe de résolution avec les différentes fonctions.

I. $\Delta t = 8.10^{-9}$ S, $\Delta t_f = 4.10^{-9}$ S, $\tau_a = 10^{-10}$ S, $\tau_b = 10^{-8}$ S. $\tau_x = 0$.

II. Mêmes conditions mais $\tau_b = 2.10^{-9}$.

III. Mêmes conditions mais $\tau_a = \tau_b = \tau_x = 0$.

Si l'on admet que sur chaque voie ces fluctuations peuvent être représentées par un rectangle, de largeur Δt_f, leur composition sera représentée par un triangle $T(t_n; \Delta t_f)$ dont la largeur à demi-hauteur est Δt_f. L'application de cette fluctuation transforme $P(t_n; \Delta t)$ en $P(t_n; \Delta t, \Delta t_f)$ suivant la formule

$$P(t_n; \Delta t, \Delta t_f) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t_n - t'_n; \Delta t)\, T(t'_n; \Delta t_f)\, dt'_n.$$

Ce calcul s'effectue facilement si l'on décompose $P(t_n - t'_n; \Delta t)$ suivant les différentes fonctions représentées sur la figure 1.

Sur la figure 2 est représentée $P(t_n; \Delta t, \Delta t_f)$ (courbe I) et les différentes fonctions qui la composent.

Dans le cas de deux rayonnements de même énergie $\tau_a = \tau_b$ et $\tau_x = 0$ on obtient

$$P_{\max}(t_n; \Delta t, \Delta t_f) = 1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_a}} \frac{4\tau_a^2}{\Delta t_f^2} \operatorname{ch}^2 \frac{\Delta t_f}{2\tau_a} \qquad \text{pour} \quad \Delta t \geqq \Delta t_f, \qquad \text{et} \qquad t_n = 0.$$

Si $\Delta t < 3\tau_a$ et $\Delta t \approx \Delta t_f$ l'effet des fluctuations n'est pas négligeable.

Les décroissances exponentielles de la courbe de résolution commencent pour $t_n \leqq -\Delta t - \Delta t_f$ et $t_n \geqq \Delta t + \Delta t_f$.

Si les vies moyennes d'apparition des premiers photoélectrons sont négligeables $\tau_a \ll \Delta t_f$ et $\tau_b \ll \Delta t_f$ la courbe de résolution sera obtenue par la composition du rectangle de largeur $2\Delta t$ et de la courbe de fluctuation $T(t_n; \Delta t_f)$ (*fig.* 2, courbe III).

Pour le domaine $t_n \geqq -\Delta t - \Delta_f$, on peut déduire une expression simple pour le déplacement relatif de la courbe où $\tau_x > 0$ par rapport à la courbe où $\tau_x = 0$. Pour les mêmes ordonnées, nous aurons

$$\frac{\tau_x}{\tau_a} = e^{\frac{|\Delta t_n|}{\tau_a}} - 1 \qquad (\Delta t_n,\ \text{déplacement relatif des deux courbes}).$$

Dans ce domaine, Δt_n est indépendant de Δt_f, Δt et τ_b.

Des figures 1 et 2, on voit que la surface de la courbe de résolution est égale à $S = 2\Delta t \times h$ et qu'elle est indépendante de τ_a, τ_b, τ_x et Δt_f (h = nombre total de coïncidences).

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) *Phys. Rev.*, **80**, 1950, p. 1113.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'action des sels mercuriques sur les ferrocyanures en solutions aqueuses : La réaction catalytique.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller** (1), transmise par M. Paul Pascal.

Le cyanure mercurique, formé par la réaction stœchiométrique des sels mercuriques sur les ferrocyanures, est capable d'accélérer la décomposition spontanée des ferrocyanures. Il a été procédé à l'étude cinétique de cette réaction catalytique; il est remarquable qu'on retrouve les mêmes énergies d'activation que pour la décomposition effectuée en l'absence de mercure.

J'ai montré que les sels mercuriques sont susceptibles de réagir stœchiométriquement sur les ferrocyanures à raison de deux ions ferrocyanures par ion mercurique (2). Tandis que, dans les milieux assez basiques, la réaction est ainsi limitée, elle peut continuer dans les solutions plus acides, d'autant plus vite que le pH est plus faible. Sans doute, il apparaîtrait normal qu'on retrouve la réaction spontanée d'hydrolyse du ferrocyanure, due à l'action des ions hydrogène, que nous avons précédemment étudiée (3), mais la réaction se poursuit beaucoup plus vite qu'elle ne l'aurait fait en l'absence de mercure. Ainsi une *réaction catalytique* fait suite à la *réaction stœchiométrique* et peut même s'y superposer dans une certaine mesure.

J'ai reconnu que cette réaction catalytique était due au cyanure mercurique produit par la réaction stœchiométrique, de sorte que la réaction catalytique peut être étudiée, indépendamment de la réaction stœchiométrique, en mettant

directement en présence ferrocyanure alcalin et cyanure mercurique, ainsi que du nitrosobenzène.

L'allure cinétique est caractérisée par une nette décroissance de la vitesse de réaction au cours du temps. Il paraît raisonnable d'imaginer que la réaction catalytique soit due aux ions $HgCN^{+}$ et Hg^{++} issus de l'ionisation du cyanure mercurique et le ralentissement attribuable aux ions ou molécules cyanhydriques produits par la décomposition même du ferrocyanure, qui vont s'accumulant dans les solutions et font ainsi rétrograder toujours davantage l'ionisation du cyanure mercurique. Une théorie élémentaire peut être faite en ne tenant compte que de la première ionisation du cyanure mercurique et en admettant des conditions de pH telles que les ions CN^{-} soient en proportion négligeable vis à vis des molécules HCN. La forme de loi ainsi calculée a pu être effectivement vérifiée, par exemple à 25°, en pH 7,4, pour une concentration de ferrocyanure de 5.10^{-3} M et une concentration de cyanure mercurique de 10^{-2} M.

Contrairement à la réaction stœchiométrique, la réaction catalytique est très sensible à l'influence du pH; les vitesses sont d'autant plus grandes que le milieu est plus acide, tout au moins jusqu'aux pH voisins de 3, en deçà desquels on observe l'existence de périodes d'induction. On note une similitude des allures cinétiques pour les pH compris entre 4 et 9, c'est-à-dire que les rapports des degrés d'avancement aux différents pH sont à peu près indépendants du temps; la théorie élémentaire rend compte d'une telle similitude. L'influence du pH n'est pas la même que dans le cas de la décomposition hydrolytique spontanée des ferrocyanures, car elle est ici déterminée par l'hydrolyse du cyanure mercurique. C'est ainsi que, dans des conditions où la vitesse initiale se trouve multipliée par 100 en pH 3,9 du fait de la présence de cyanure mercurique, elle n'est multipliée que par 43 en pH 4,8 et par 32 en pH 5,6; de façon générale, le facteur de multiplication commence par diminuer quand le pH augmente, passe par un minimum vers les pH 5,5 à 6 et va ensuite croissant avec le pH.

L'influence de la concentration du cyanure mercurique se révèle assez complexe. L'action catalytique ne commence guère à se manifester que pour les concentrations supérieures à 5.10^{-8} M; les vitesses vont d'abord croissant progressivement avec les teneurs en cyanure mercurique jusqu'à devenir proportionnelles à leur racine carrée, en accord avec la théorie élémentaire, pour un domaine assez restreint compris entre 5.10^{-6} et 5.10^{-5} M environ. Au-delà, la vitesse croît de plus en plus lentement et l'on atteint une vitesse maximum pour des teneurs qui semblent dépendre quelque peu du pH, de 10^{-3} à 5.10^{-3} en pH 5,6, aux environs de 10^{-2} en pH 6,8. Les vitesses initiales diminuent pour les concentrations supérieures, mais le taux de réaction finit cependant par rejoindre au cours du temps celui qu'on observe pour les concentrations optima. Il semblerait donc que le cyanure mercurique soit

susceptible d'exercer une action désactivante, à rapprocher peut-être de l'action désactivante des ferrocyanures dans le cas de la réaction stœchiométrique.

En tout cas, la vitesse de la réaction catalytique va croissant avec la teneur du ferrocyanure. Par exemple, dans des essais effectués à 25°, pour des teneurs de cyanure mercurique de 10^{-5} M en pH 3,9, de 10^{-3} M en pH 7,4, la vitesse de réaction a doublé sensiblement quand la concentration du ferrocyanure s'est élevée de 10^{-3} à 5.10^{-3} M. L'ordre initial de réaction est ainsi de l'ordre de 0,4 par rapport au ferrocyanure dans des conditions où il a été trouvé égal à un pour la décomposition hydrolytique spontanée et à zéro pour la réaction stœchiométrique des sels mercuriques. Le cas de la réaction catalytique apparaît en conséquence intermédiaire entre les deux précédents.

Les coefficients de température ont été déterminés dans l'intervalle 15-25°; en comparant les temps mis pour atteindre les mêmes taux de réaction aux deux températures, on trouve des valeurs qui se groupent bien autour d'une moyenne. Des mesures effectuées dans le domaine de pH allant de 4 à 10, il résulte nettement que les coefficients de température croissent avec le pH; il y correspond des énergies d'activation s'élevant de 27 000 à 30 500 cal/mole. Les mêmes valeurs avaient été trouvées pour la décomposition du ferrocyanure en l'absence de sels de mercure ([3]). Il est remarquable que la catalyse de la décomposition du ferrocyanure par le cyanure mercurique ne s'accompagne d'aucune modification appréciable de l'énergie d'activation; l'effet catalytique se traduit donc uniquement par une augmentation de la *constante d'action*, donc de *l'entropie d'activation*. Il semblerait aussi que l'hydrolyse du cyanure mercurique soit sans effet thermique notable aux températures ordinaires.

(*) Séance du 4 avril 1956.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Claude Drouard.

([2]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1610.

([3]) G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 44.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'un gel d'alumine à grande surface spécifique.* Note (*) de MM. **Boris Imelik**, **Michel-Vital Mathieu** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans un mémoire précédent nous avons étudié la formation et la stabilisation des gels d'alumine amorphes ou peu organisés ([1]). En accord avec nos prédécesseurs ([2]), nous avons constaté que les gels d'alumine amorphes précipités en milieu acide évoluent rapidement au contact des eaux-mères ou au cours de lavages répétés. Pour purifier ces gels riches en anions et pour stabiliser leur texture, une méthode a été mise au point, consistant en un traitement par une solution alcoolique de potasse N/10. Les solides ainsi obtenus ont une

structure particulière et leur teneur pondérale en impuretés est : N_2O_5 : 0,4 % ; K_2O : 0,7 % ; CH_3OH : 3 %.

Rappelons que les conditions de conservation d'un échantillon venant de subir le traitement à la potasse alcoolique ont une grande influence sur sa texture : abandonné à l'air libre sa surface diminue progressivement de moitié ; par contre, séché sous vide à la température ambiante, le solide est stable ; il répond à la formule $Al_2O_3 . 3H_2O$ et sa surface est de 600 m^2/g.

L'objet de la présente Note est l'étude des altérations de la texture de ces gels provoquées soit par traitement thermique, soit par vieillissement en milieux aqueux de divers pH.

Après le traitement à la potasse alcoolique, le gel encore gonflé d'alcool méthylique est mis en contact avec de l'eau distillée ou des solutions alcalines ou acides (N/10). Les essais ont été effectués avec des solutions des trois acides les plus usuels : nitrique, chlorhydrique et sulfurique. Dans tous les cas l'évolution se traduit par une diminution considérable de la surface, par la fixation d'anions et par une altération dans les diagrammes des rayons X.

On voit apparaître, indépendamment de la nature d'acide employé, une raie à 4,9 Å environ qui se superpose au diagramme de diffraction habituel de ces gels (1). Son intensité peut être très variable d'un échantillon à l'autre, mais nous n'avons pas pu définir jusqu'ici les causes exactes de ces variations. On peut encore noter d'autres altérations moins importantes dans les diagrammes de diffraction : la raie à 2,4 Å du gel initial est devenue plus forte et la raie à 2,04 Å a disparu. Les variations d'intensité de la raie à 4,9 Å d'une préparation à l'autre pourraient indiquer la présence d'une quantité variable d'une phase nouvelle, provoquée par le vieillissement en milieu acide. Cette phase n'est toutefois pas identique aux sels basiques, tels ceux que Weiser et ses collaborateurs (3) ont pu mettre en évidence pour un gel d'alumine précipité à partir de sulfate d'aluminium à pH 4 environ. Le vieillissement est très rapide, étant presque complètement terminé au bout de trois heures, entraînant une diminution considérable de la surface qui n'est plus que 10 m^2/g environ. Bien que l'évolution de la texture et de la structure du gel soit la même dans les trois acides, la solubilité y est très différente.

Elle est très grande pour les acides nitrique et chlorhydrique, ce qui nous a incités à employer des solutions N/20. Les résultats ont été identiques à ceux obtenus dans les solutions plus concentrées.

L'évolution du gel dans l'eau distillée ou en solution alcaline (NaOH N/10) est différente. Le produit initial se transforme rapidement en gel de boehmite (pseudoboehmite), transformation presque achevée en 3 h, accompagnée d'une diminution de surface de 600 à 200 m^2/g. La pseudoboehmite évolue en boehmite et ce monohydrate se transforme à son tour lentement en bayérite. Au fur et à mesure que la teneur en bayérite augmente, la surface diminue progressivement ; il est toutefois intéressant de noter que les alumines ainsi obtenues

présentent une surface légèrement plus grande que celle qu'on pourrait attendre des mélanges mécaniques de ces constituants. Enfin, au bout d'un mois environ, on observe l'apparition de l'hydrargillite aux dépens de la bayérite. Le vieillissement dans l'eau distillée est plus rapide qu'en milieu plus concentré en ions OH^-. La diffraction des rayons X montre une teneur beaucoup plus grande en bayérite dès le commencement de l'évolution. Le tableau I donne les caractéristiques texturales de cette évolution en fonction du temps.

TABLEAU I.

Temps (h).	Surface spécifique (m^2/g) NaOH N/10.	H_2O.
0	600	600
3	270	200
6	250	180
24	160	100
100	100	20
600	50	10

TABLEAU II.

°C.	Chauffage en paliers isothermes		Chauffage en montée linéaire de 8,5°C/min	
	H_2O/Al_2O_3.	S(m^2/g).	H_2O/Al_2O_3.	S(m^2/g).
20	2,9	570	2,9	570
160	1,6	610	–	–
250	0,60	620	1,65	620
350	0,00	570	1,0	620
400	0,00	550	0,65	490
500	0,00	530	0,20	400

En résumé, le premier terme bien caractérisé du vieillissement semble être dans tous les cas la bœhmite. Puis, il se forme progressivement de la bayérite et, éventuellement ensuite, de l'hydrargillite. Selon le milieu, l'évolution s'arrête à une phase plus ou moins organisée (milieu acide), ou elle se poursuit jusqu'aux trihydrates d'alumine (eau distillée ou milieu alcalin).

En contraste avec l'instabilité en milieu aqueux, le gel supporte bien les traitements thermiques destinés à l'activation du solide. Deux séries d'expériences ont été faites, l'une en montée infiniment lente de la température et l'autre avec une vitesse finie de montée de température (8,5° C/mn). On constate qu'en montée de température infinimente lente, l'eau s'élimine progressivement et de manière régulière jusqu'à 350° C (tableau II), température qui suffit dans ces conditions pour aboutir à l'alumine anhydre. Par contre, en montée linéaire de la température de 8,5° C/mn, l'alumine anhydre n'est obtenue qu'à 600° C environ et sa surface est notablement plus faible que celle d'une alumine anhydre obtenue au terme d'un chauffage par paliers isothermes. Une comparaison des gels obtenus à 500° C par exemple suffit pour montrer la supériorité du traitement à vitesse infiniment lente, qui conserve bien mieux la texture microporeuse du solide. Les isothermes d'adsorption d'azote ont permis de calculer la distribution de taille des pores et le rayon moyen des pores qui est compris entre 10 et 13 Å pour ces solides à grande surface. Toutefois, le frittage qui se produit à partir de 400° C environ, si l'on emploie le chauffage en montée de température de 8,5° C/mn, provoque une augmentation rapide du rayon moyen des pores : à 500 C $\bar{r} = 22$ Å, à 700° C $\bar{r} = 30$ Å, etc. Ce changement s'exprime également par une altération de l'isotherme qui évolue du type I au type IV.

Rappelons enfin, que la déshydratation thermique de ces gels aboutit dans une première étape à une alumine anhydre qui ne s'identifie pas avec celles décrites jusqu'ici dans la bibliographie ([1]). Sa caractéristique principale est un diagramme de diffraction des rayons X très pauvre en raies et dont on ne peut attribuer l'origine à une structure spinelle, comme c'est le cas pour les autres alumines anhydres obtenues à basse température. Il est possible que la phase nouvelle que nous avons observée et dont la description détaillée a été publiée ailleurs ([4]) soit stabilisée par les impuretés comme K_2O par exemple. Toutefois son évolution ultérieure est conforme aux autres alumines anhydres, puisqu'à 500° C environ elle se décompose en alumine η, décomposition qui s'exprime par un pic exothermique sur les courbes d'analyse thermique différentielle ([4]).

(*) Séance du 4 avril 1956.

([1]) B. IMELIK, M. V. MATHIEU, M. PRETTRE et S. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 651.

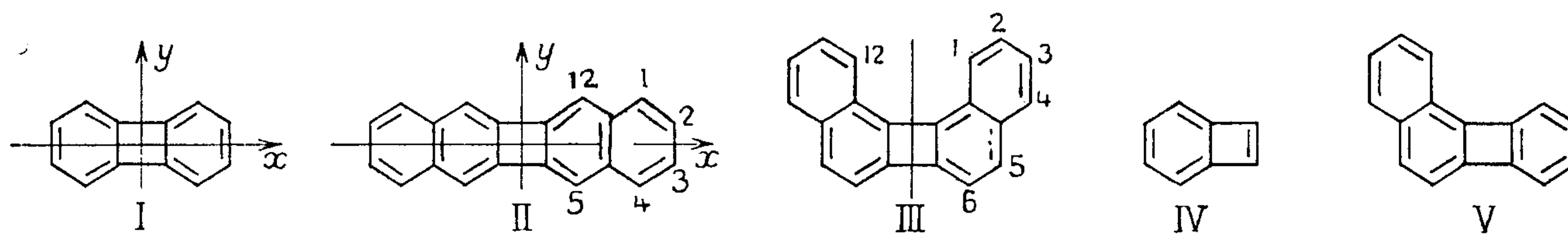
([2]) E. CALVET, P. BOIVINET, M. NOËL, A. MAILLARD et R. TERTIAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, p. 99; J. BÖHM, *Z. Anorg. Chem.*, 149, 1925, p. 203; G. S. JDANOV et Z. P. RAZMANOVA, *Ac. Sci. U. R. S. S.*, 15, 1951, p. 202.

([3]) H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN et W. R. PURCELL, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1940, p. 1487; 33, 1941, p. 669.

([4]) TRAN-HUU-THE, *Thèse*, Lyon, 1955, p. 72.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherches théoriques sur les binaphtylènes*. Note (*) de Mme **MARIA ANDRADE E SILVA** et M. **BERNARD PULLMAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

Depuis la synthèse du biphénylène par Lothrop en 1941 ([1]), qui a montré la possibilité d'existence de composés contenant un noyau cyclobutadiénique, plusieurs auteurs ont essayé de préparer des corps apparentés. Ces tentatives ont été couronnées récemment de succès par la préparation du 2.3-binaphtylène (II) ([2]) et du 1.2-binaphtylène (III) ([3]). En revanche, une tentative ayant pour but de préparer un composé plus simple que (I), le benzocyclobutadiène (IV) a échoué ([4]), ce corps étant trop instable, se dimérisant et s'aromatisant en (V), intermédiaire entre (I) (III).



Les deux isomères (II) et (III) diffèrent profondément entre eux, le premier étant jaune et stable, se sublimant avec faible décomposition vers 375°, alors que le second est rouge et instable, se décomposant par chauffage vers 160°.

Afin d'essayer d'interpréter cette différence de propriétés nous avons étudié la structure électronique de ces corps par la méthode des orbitales moléculaires. Le procédé utilisé étant l'approximation classique des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de cette méthode, les résultats doivent être considérés avec les précautions d'usage ([5]). Ces résultats sont résumés dans le tableau et dans la figure ci-après qui reproduisent aussi, à titre de comparaison, les résultats pour (I), déjà connus antérieurement ([5]).

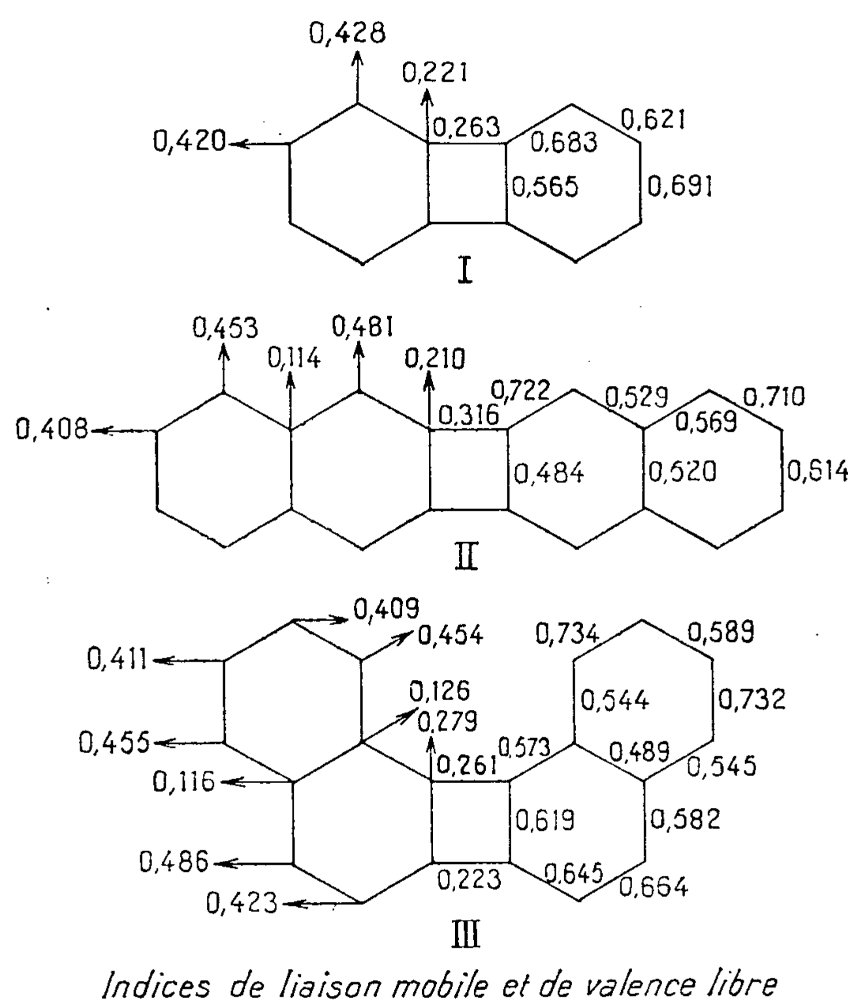
Énergies des orbitales moléculaires $\left(m = \frac{E - E_0}{\gamma}\right)$.

I.		II.		III.	
		A_xA_y	−7,3968	A	−7,6601
		A_xS_y	−5,1272	S	−5,0034
		A_xA_y	−4,0000	A	−3,7388
		A_xS_y	−2,1876	S	−2,3821
A_xA_y	−6,8992	S_xA_y	−2,1876	A	−2,2866
A_xS_y	−3,2794	S_xS_y	−1,8460	A	−1,6414
A_xA_y	−2,0318	A_xA_y	−1,6788	S	−1,6176
S_xA_y	−1,8118	S_xA_y	−1,0030	S	−1,0938
S_xS_y	−1,1272	A_xS_y	−0,6444	A	−0,9628
A_xS_y	−0,5007	S_xS_y	−0,5918	S	−0,2420
S_xA_y	0,4004	A_xA_y	0,4566	A	0,2159
A_xA_y	0,7209	S_xA_y	0,4874	S	0,6499
A_xS_y	0,9506	A_xS_y	0,6680	A	0,7071
S_xS_y	1,0079	S_xS_y	0,9127	A	0,8943
S_xA_y	1,2423	A_xA_y	0,9600	S	0,9015
S_xS_y	1,5505	A_xS_y	1,0448	S	1,0669
		S_xA_y	1,0448	A	1,0872
		S_xS_y	1,3333	S	1,3030
		S_xA_y	1,4388	A	1,4289
		S_xS_y	1,5743	S	1,5859

Les principales conclusions que l'on peut tirer de ces résultats sont les suivantes :

a. La conjugaison entre les deux noyaux naphtaléniques, mesurée par l'indice mobile des liaisons centrales qui unissent ces noyaux, est plus prononcée dans (II) que dans (III). Si la longueur de ces liaisons doit être dans (III) sensiblement la même que dans (I) [1,46 Å, *voir* ([5])], elle doit être de 0,01 Å plus petite dans (II). Corrélativement, l'énergie de résonance de (II) (7,979 β) est supérieure à celle de (III) (7,820 β), phénomène curieux, étant donné que dans la série des hydrocarbures purement polybenzéniques les phènes ont une énergie de résonance supérieure à celle des acènes isomères. La théorie prévoit donc correctement que (II) doit être plus stable que (III). Néammoins la différence expérimentale est beaucoup plus prononcée que ne le laisse prévoir la seule considération des énergies de résonance. Des facteurs

complémentaires pouvant être responsables de l'instabilité de (III) sont : la déformation asymétrique du noyau carré, les interactions stériques entre les positions 1 et 12, analogues bien que moins prononcées aux interactions observées expérimentalement dans le 3.4-benzophénanthrène ([6]) et finalement la proximité d'un état triplet qui sera prise en considération plus loin.



Indices de liaison mobile et de valence libre

b. L'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$, très nettement plus faible dans (III) ($= 0,458\,\gamma$) que dans (II) ($= 1,048\,\gamma$) rend très bien compte de la différence de couleur de ces deux isomères, différence allant de nouveau en sens inverse de celle observée dans les corps polybenzéniques, où les acènes absorbent vers des longueurs d'onde plus grandes que les phènes et plutôt analogues à celle observée pour les naphtofulvènes ([7]). Les binaphtylènes, hydrocarbures alternants, s'apparentent donc fréquemment, au point de vue de certaines propriétés, aux hydrocarbures non alternants.

D'autre part, la faible séparation énergétique dans (III) entre la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale libre permet d'envisager l'existence d'un état triplet, situé exceptionnellement près du singulet fondamental et pouvant être responsable de l'instabilité thermique de ce corps. Une situation analogue a été discutée récemment en relation avec la structure du zethrène ([8]).

c. En ce qui concerne la réactivité chimique, on peut prévoir que les binaphtylènes devraient être plus réactifs vis-à-vis des substitutions que le biphénylène et que les positions *les plus réactives* vis-à-vis des substitutions

devraient être le carbone 12 dans (II) et 5 dans (III). Cette prédiction est basée sur la valeur des valences libres correspondantes mais il y a peu de danger [à la différence de ce qui avait lieu pour le biphénylène ([9])] qu'elle soit modifiée par les valeurs des énergies de polarisation correspondantes. Quant à la réactivité des liaisons vis-à-vis des réactions d'additions, celles-ci doivent se produire particulièrement aisément dans (III), sur les liaisons 1-2 et 3-4 et non pas sur la liaison 5-6 comme on aurait pu être tenté de le postuler par analogie avec le comportement des phènes.

(*) Séance du 4 avril 1956.

([1]) W. C. LOTHROP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1187.

([2]) R. F. CURTIS et G. VISWANATH, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 1174.

([3]) M. P. CAVA et J. F. STUCKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6022; *Chem. and Ind.*, 1955, p. 476.

([4]) M. P. CAVA et D. R. NAPIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 500. Pour les calculs relatifs à ces corps hypothétiques, *voir* J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER Jr et C. M. REGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4579.

([5]) *Voir* par exemple B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les Théories Électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952 où l'on trouvera aussi les détails sur les notations utilisées.

([6]) F. H. HERBSTEIN et G. M. J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3302.

([7]) A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. D. BERGMANN, G. BERTHIER et J. PONTIS, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 681,

([8]) C. A. COULSON et C. M. MOSER, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1341.

([9]) R. D. BROWN, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 146; B. PULLMAN, *Cahiers de Physique*, 48, 1954, p. 42; W. BAKER, M. P. V. BOARLAND et J. F. W. McOMIE, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1476.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'extraction de composés minéraux par le tributylphosphate : chlorures de nickel et de cuivre.* Note de MM. **Marcel Chatelet** et **Claude Nicaud**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'extraction de solutions aqueuses de chlorures de nickel et de cuivre (II) par le tributylphosphate montre un partage de la forme monomère MCl_2 et laisse prévoir les séparations possibles cobalt-nickel et cuivre-nickel.

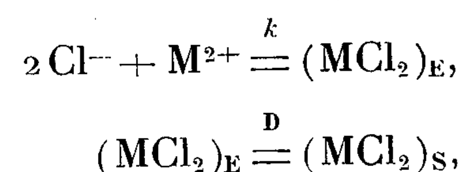
L'étude de l'extraction de solutions aqueuses de chlorure de cobalt par le tributylphosphate nous ayant montré que l'on peut éviter l'addition de chlorures étrangers ou d'acide chlorhydrique, à condition d'opérer en solutions concentrées, nous avons étudié de même celle du chlorure de nickel et du chlorure de cuivre.

On obtient ainsi pour ces deux sels :

T° C.	Concentration phase aq. MCl_2, (g/l).	Concentration phase solv. MCl_2, (g/l).	T° C.	Concentration phase aq. MCl_2, (g/l).	Concentration phase solv. MCl_2, (g/l).
Distribution du chlorure de nickel.					
25	477	1,79	50	430	0,865
25	402,7	1,305	50	403,2	0,78
25	348,4	0,915	50	368,5	0,64
25	286,7	0,56	50	348,8	0,53
25	234,7	0,34	50	286,8	0,37
50	516	1,25	50	258,2	0,255
50	477,6	1,06	50	234,8	0,224
Distribution du chlorure de cuivre (II).					
25	466,3	49,7	25	247,5	13,0
25	462,6	48,4	50	478,5	42,5
25	458,1	48,1	50	434,5	35,0
25	412	39,4	50	399,2	28,5
25	384,2	32,55	50	391,1	25,7
25	348,3	27,3	50	355,7	20,5
25	321,6	20,8	50	328,6	14,7
25	296,4	17,6	50	261,4	9,11

L'extraction de ces deux sels, contrairement à celle du chlorure de cobalt est influencée par la température et moins élevée à 50° C qu'à 25° C.

Si l'on suppose un équilibre en phase aqueuse entre les ions Cl^-, M^{2+} et la forme monomère non ionisée et que ce soit cette forme seule qui se partage, on aura :



$$2\,Cl^- + M^{2+} \overset{k}{\rightleftharpoons} (MCl_2)_E,$$

$$(MCl_2)_E \overset{D}{\rightleftharpoons} (MCl_2)_S,$$

les indices E et S se référant respectivement à la phase aqueuse et à la phase solvant.

Ce qui conduit à un coefficient de partage apparent :

$$K_a = \frac{(MCl_2)_S}{(M^{2+}) + (MCl_2)_E} = \frac{(MCl_2)_S}{\dfrac{(MCl_2)_S^{\frac{1}{3}}}{kD} + \dfrac{(MCl_2)_S}{D}}$$

ou

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{D} + \frac{(MCl_2)_S^{-\frac{2}{3}}}{(kD)^{\frac{1}{3}}}.$$

En portant $1/K_a$ contre $(MCl_2)_S^{-2/3}$ on doit avoir des droites. C'est ce que l'on obtient effectivement ; les droites étant différentes selon la température puisque k et D sont alors différents.

D'autre part, si l'on suppose la concentration du monomère en phase aqueuse $(MCl_2)_E$ négligeable devant celle des ions M^{2+}, on peut écrire :

$$K_a \neq (kD)^{\frac{1}{3}} (MCl_2)_S^{\frac{2}{3}}$$

ou

$$\log K_a = b + \frac{2}{3} \log (MCl_2)_S.$$

Si l'on construit les courbes de $\log K_a$ en fonction de $\log (MCl_2)_S$ on obtient deux séries de deux droites parallèles correspondant respectivement aux deux sels et aux deux températures d'extraction. La pente expérimentale de ces droites est de 0,625, ce qui est peu différent de 0,667 théorique et par conséquent vérifie l'hypothèse de la distribution de la forme monomère.

Si les valeurs de K_a sont très faibles pour le nickel, elles sont plus importantes et du même ordre pour le cuivre et le cobalt, laissant prévoir des séparations possibles cobalt-nickel et cuivre-nickel et ceci sans avoir à opérer en solutions concentrées de HCl ou de $CaCl_2$ ou d'agents complexants.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le durcissement par revenu d'une solution solide, sursaturée, trempée, d'alumine dans le spinelle de magnésium.* Note (*) de MM. **André Mangin** et **Hubert Forestier**, présentée par M. René Perrin.

Nous avons pu déterminer après revenu, à différentes températures, d'une solution solide sursaturée, trempée, d'alumine dans le spinelle de magnésium, la zone de température favorable à l'apparition d'un durcissement et préciser l'aspect cinétique de ce phénomène à température constante.

G. A. Rankin et H. E. Merwin (1), Roy et Osborn (2) ont signalé antérieurement une solubilité à l'état solide de l'alumine dans le spinelle de magnésium à limite variable avec la température.

Nous avons préparé par la méthode de Verneuil des échantillons monocristallins de solution solide de ce type. La composition a été choisie (78,5 mol % Al_2O_3 pour 21,5 mol % MgO) de façon à obtenir, par trempe à l'air de 1950° C à 700° en 3 mn environ, une solution solide sursaturée métastable.

Les variations de propriétés mécaniques de cette solution solide ont été suivies en cours de revenu par mesure de la microdureté effectuée au moyen d'un diamant du type Knoop (3), sous charge de 1000 g.

Dans le but de nous affranchir des effets dus à l'anisotropie mécanique du réseau spinelle [effets mis en évidence par des travaux préliminaires sur des solutions solides polycristallines préparées par fusion dans un four à résistor de tungstène (4)], tous les essais ayant trait au présent travail ont été faits sur des échantillons monocristallins et sous une orientation constante.

Dans une première série d'essais, en vue de déterminer la zone de température de revenu favorable au durcissement, nous avons étudié la dureté de plusieurs échantillons ayant subi des recuits d'égale durée (1 h) à différentes températures. La courbe I met en évidence un maximum de dureté qui montre que la zone recherchée se situe entre 800 et 1000° C.

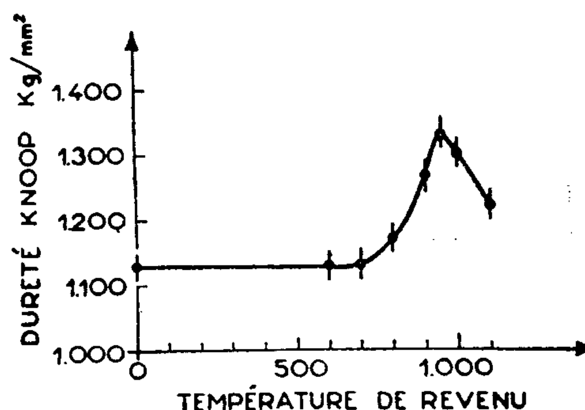


Fig. 1.

Nous avons étudié ensuite l'aspect cinétique des variations de dureté à température constante. La courbe II donne un exemple de l'évolution de la dureté en fonction de la durée de revenu à une température de 900° C.

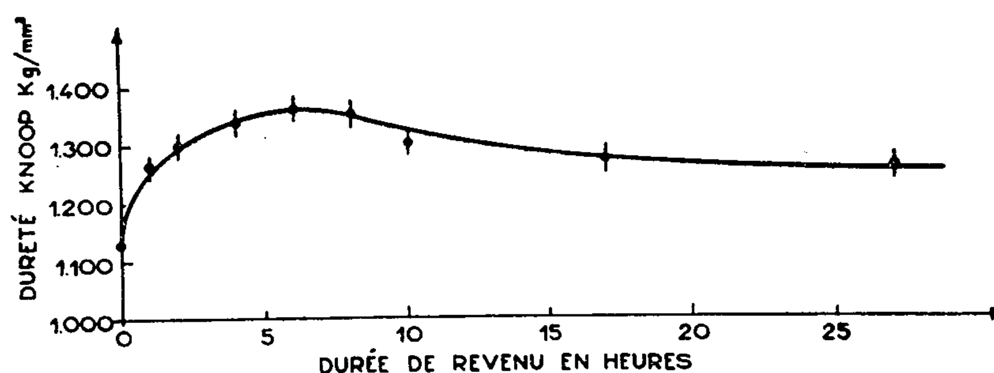


Fig. 2.

La dureté croît rapidement au début, passe par un maximum puis décroît lentement.

Durant le stade de durcissement isotherme la variation de dureté est une fonction linéaire du logarithme du temps. Ceci a été vérifié pour différentes températures.

La vitesse de durcissement augmente très rapidement avec la température de revenu, mais l'amplitude du durcissement ne varie pas sensiblement avec cette température.

Du point de vue structural, le durcissement s'accompagne de l'apparition, dans la solution solide, d'un précipité aciculaire orienté (précipité cohérent) à structure complexe (fig. 3). Le précipité, mis en évidence par micrographie et par les rayons X n'est pas de l'alumine α ; sa croissance est accompagnée d'une faible augmentation du paramètre de la matrice spinelle. La précipitation incohérente d'alumine α ne se produit qu'à

des températures de revenu plus élevées (au-delà de 1050° C) et ne semble pas liée au phénomène de durcissement.



Fig. 3.

Ce type de durcissement d'une solution solide ionique peut être comparé, sous certains aspects, avec les phénomènes correspondants observés dans les solutions solides métalliques.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) *Z. anorg. allg. Chem.*, 96, 1916, p. 291; *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 571.

(2) *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, n° 5, May 1953.

(3) KNOOP, PETERS et EMERSON, *Research Paper* R. P. 1120, *Journal of Research of National Bureau of Standards*, 23, 1939.

(4) H. FORESTIER et A. MANGIN, *Four de laboratoire pour hautes températures* (sous presse).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9 anthracène*. Note (*) de MM. **Robert Lalande** et **Raymond Calas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les différences de comportement des organomagnésiens mixtes avec le cyano-9 anthracène permettent de les classer en trois groupes. En particulier, le chlorure de benzylmagnésium conduit au benzyl-9 cyano-10 dihydro 9.10 anthracène; sa structure est démontrée par sa déshydrogénation en benzyl-9 cyano-10 anthracène dont la synthèse a été effectuée par une autre voie.

Nous avons déjà montré ([1]), ([2]) que l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9 anthracène conduisait à des réactions essentiellement anormales.

La condensation sur le cyano-9 anthracène de divers organomagnésiens mixtes nous a permis de classer ceux-ci en trois groupes :

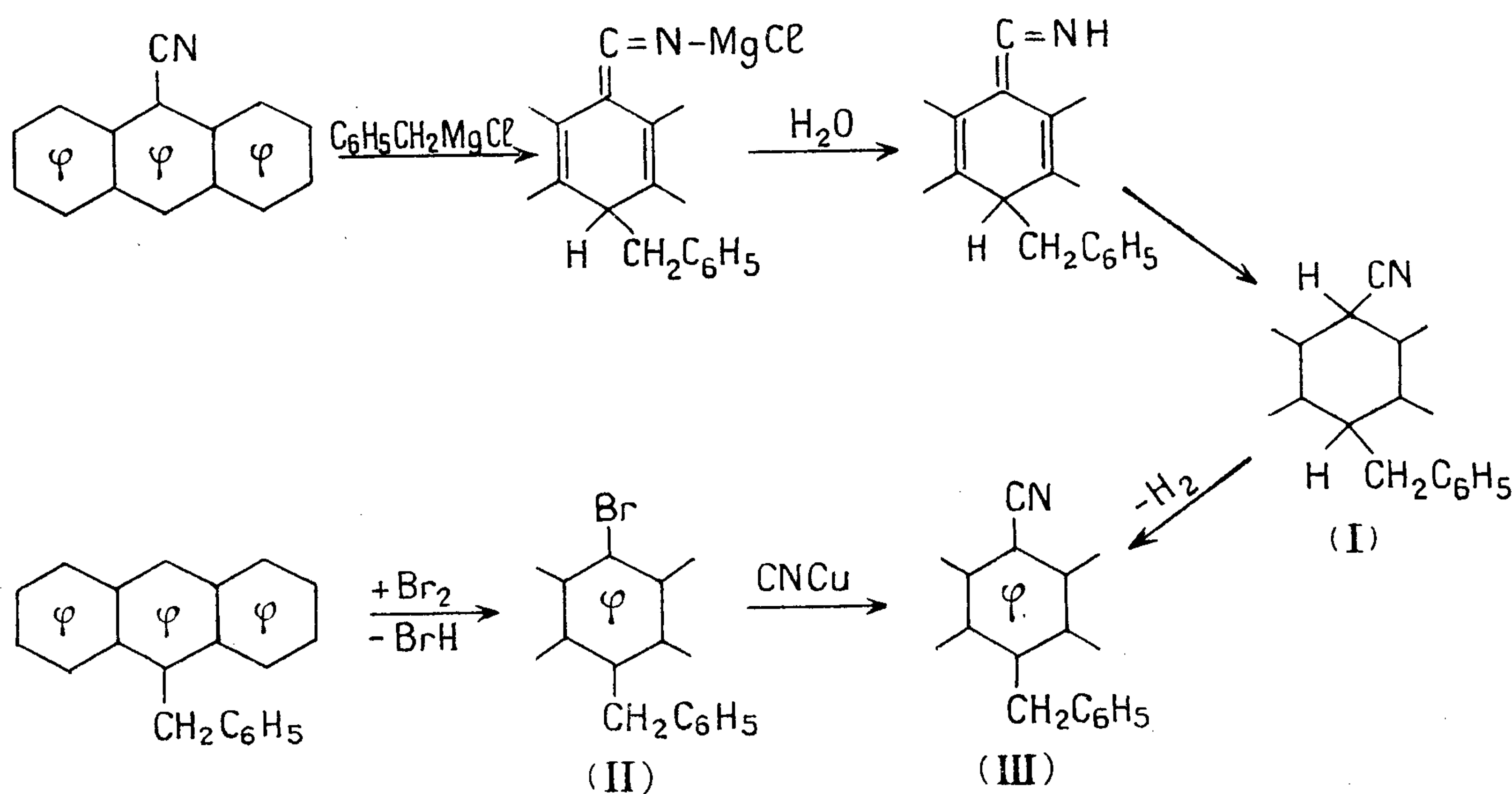
1° Magnésiens donnant une réaction entièrement normale : CH_3MgI et C_6H_5MgBr ([3]), ([4]). On obtient seulement, avec d'excellents rendements (supérieurs à 80 %), l'imine attendue.

2° Magnésiens qui conduisent partiellement à la formation de dihydrodimères du cyano-9 anthracène : C_2H_5MgBr, C_3H_7MgBr, C_4H_9MgBr, $C_7H_{15}MgBr$, $C_6H_5CH_2CH_2MgCl$.

3° Magnésien donnant une réaction anormale sans formation de dihydrodimères : $C_6H_5CH_2MgCl$.

La condensation du chlorure de benzylmagnésium en excès sur le cyano-9 anthracène ne nous a pas permis de mettre en évidence la formation de produits basiques; on isole, avec un excellent rendement (67 %) un composé blanc, non fluorescent, F 110°, dont l'analyse correspond au benzyl-9 cyano-10 dihydro-9.10 anthracène (I) (trouvé %, C 89,31; H 5,85; N 4,82; calculé %, C 89,49; H 5,76; N 4,75). La déshydrogénation de (I) au moyen du charbon palladié à 5 % conduit quantitativement au benzyl-9 cyano-10 anthracène (III), jaune, fluorescent, F 166° (trouvé %, C 90,09; H 5,20; N 4,79; calculé %, C 90,10; H 5,12; N 4,77).

Nous avons réalisé un recoupement de structure (*voir* tableau) en préparant ce composé par action du cyanure cuivreux sur le benzyl-9 bromo-10 anthracène (II) ([5]) en milieu pyridinique (Rdt 60 %).



Cette réaction magnésienne peut être comparée à celle signalée récemment par M. Martynoff ([6]) qui, en condensant le magnésien du chlorure de tertiobu-

tyle sur le cyano-9 anthracène, obtient le cyano-9 tertiobutyl-10 dihydro-9.10 anthracène, dont il démontre la structure au moyen des analyses et des spectres ultraviolet et infrarouge.

La formation des dérivés obtenus peut s'expliquer simplement par addition de l'organomagnésien en 1.6 aux extrémités du système conjugué (voir tableau) comme nous l'avons proposé pour expliquer la réaction complexe du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9 anthracène.

Nous comptons pouvoir donner prochainement une explication théorique de la différence de comportement des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9 anthracène.

(*) Séance du 19 mars 1956.

(1) R. Calas et R. Lalande, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2239.

(2) R. Lalande, *Comptes rendus*, **242**, 1956.

(3) R. Lalande, *Thèse*, Bordeaux, 1955, p. 41.

(4) W. E. Bachmann et M. C. Kloetzel, *J. Org, Chem.*, **3**, 1938, p. 55.

(5) J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2160.

(6) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 787.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur divers acétoxynitriles butyriques ou crotoniques.* Note (*) de Mlle **Suzanne Ducher**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les tentatives de déshydratation du dihydroxy-3.4 butane nitrile (1) $CH_2OH-CHOH-CH_2-CN$, réalisées sur SO_4H_2, P_2O_5, CO_3Mg, SiO_2, dans des conditions variées, ne fournissent, par suite d'une décomposition quasi totale du produit organique, qu'une infime quantité d'un distillat d'identification incertaine.

Devant l'impossibilité d'accéder à un hydroxynitrile éthylénique par une telle méthode, nous avons essayé d'y parvenir par pyrolyse d'un acétoxy-dérivé, cette réaction étant signalée comme facile par de nombreux auteurs (2), (3).

L'acétylation du dihydroxy-3.4 butane nitrile, réalisée par chauffage à reflux, pendant 2 h, avec un excès d'anhydride acétique, donne, (Rdt 74 %) le diacétoxy-3-4 butane nitrile $C_8H_{11}O_4N$, liquide, incolore, assez fluide, insoluble dans l'eau : $É_4$ 132-134°; $d_{19,5}$ 1,151; $n^D_{19,5}$ 1,4382; RM 42,19 théor. 42,28; PM (saponification) 186, théor. 185.

L'acétylation plus ménagée du nitrile dihydroxyle, ne conduit qu'à un monoacéthyl dérivé $C_6H_9O_3N$, liquide, incolore, assez soluble dans l'eau : $É_4$ 144-146°; $d_{15,5}$ 1,167; $n^D_{15,5}$ 1,450; RM 32,93, théor. 32,92; N 9,5 %, théor. 9,8 %. Traité par un excès d'anhydride acétique, cet acétoxy-hydroxynitrile donne, (Rdt 56 %) le diacétoxy-3.4 butane nitrile.

La vaporisation, sous 13 mm, du diacétoxy-3-4 butane nitrile, à travers un tube de quartz, lui-même rempli de morceaux de quartz et porté à 550-600°, fournit un liquide après condensation sous glace. Ce liquide est un mélange d'acide acétique et de deux acétoxy-butène nitriles $C_6H_7O_2N$, déjà connus, mais autrement préparés [chauffage à reflux de chloro-4 butène-3 nitrile avec CH_3CO_2H en présence de CH_3COOK ([3])].

1° Un acétoxy nitrile (I) à haut point d'ébullition, présumé être le trans γ acétoxy nitrile crotonique : $É_{12} = 107,5$-$109°$; $d_{20} = 1,067$; $n^D_{20} = 1,4522$; RM calc. = 31,61, théor = 30,92; PM (saponification) : 128, théor = 125. (Kurtz : $É_{12} = 107°$ $n^D_{20} = 1,4532$). Son spectre Raman présente une raie intense à 1 648 cm^{-1} compatible avec une structure trans éthylénique.

2° Un acétoxy nitrile (II), à bas point d'ébullition, présumé être le cis γ acétoxy nitrile crotonique : $É_{11} = 97$-$98°5$; $d_{19,5} = 1,073$; $n^D_{19,5} = 1,4512$; RM = 31,40, théor = 30,92; PM (saponification) = 125, théor = 125 (Kurtz, $É_{12} = 98$-$99°$, $n^D_{20} = 1,451$). Son spectre Raman présente une raie intense à 1 631 cm^{-1} compatible avec une structure cis éthylénique. Sa purification est assez malaisée; la chaleur l'isomérise en proportion importante en l'acétoxy nitrile à haut point d'ébullition précédent. Dans son spectre Raman, s'observe d'ailleurs la raie éthylénique à 1 648 cm^{-1} attribuable à cet isomère.

Le traitement, à froid, de (II) par de la soude diluée, prise en quantité juste suffisante pour saponifier la fonction acétate, donne en liquide ($É_{10}$ 114-120°, $d_{19,5} = 1,046$; $n^D_{19,5} = 1,4738$) très soluble dans l'eau, identifiable par tous ses caractères (benzoate F = 44°5, dimère F = 167° en particulier) à celui décrit par Van Dormaël ([4]) comme le trans γ hydroxy nitrile crotonique. Une autre substance plus volatile ($É_{10}$ 108-114°, $d_{19,5} = 1,058$; $n^D_{19,5} = 1,4622$) moins soluble dans l'eau, précipitant également par addition de soude des cristaux du dimère F 167°, se forme en même temps que l'hydroxy-nitrile. Nous n'avons encore pu l'identifier. La saponification du cis acétoxy-4 nitrile crotonique s'accompagne donc d'une isomérisation cis-trans importante, même lorsqu'on la conduit dans les conditions les plus douces.

Celle du nitrile (I), dans les mêmes conditions, donne d'emblée le dimère $(C_4H_5ON)_2$ F 167°, sans isolement possible du nitrile γ hydroxy-crotonique intermédiaire. La saponification de l'acétyl nitrile (I), menée dans des conditions sévères (soude concentrée, ébullition prolongée jusqu'à départ total d'ammoniac) donne l'acide $(C_2H_5OCOOH)_2$ F 235°, ([5]) en même temps qu'une petite quantité d'acétaldéhyde, caractérisée par sa 2-4 dinitrophénylhydrazone (F 148°, analyse correcte pour C, H, N).

Le nitrile trans γ hydroxy-crotonique, préparé selon Van Dormaël ([4]), s'acétyle aisément (Rdt 73 %) par action de l'anhydride acétique. Le liquide obtenu $É_{10}$ 104,5-105°, $d_{19} = 1,070$; $n^D_{19} = 1,4528$; R.M. = 31,57, théor. 30,92; P.M. (saponification) 123, théor. = 125, est incolore et fluide. Son spectre Raman est identique au spectre de l'acétyl nitrile (I), obtenu par pyro

lyse sur quartz du diacétyl 3-4 butane nitrile, ce qui justifie la structure trans attribuée à ce dernier et, par voie de conséquence, celle cis donnée à son isomère (II).

(*) Séance du 4 avril 1956.

([1]) R. RAMBAUD et S. DUCHER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1231.

([2]) J. DVORAK, Collection Czéchoslov., *Chem. Communs.*, 15, 1905, p. 909 (*Chem. Abs.*, 1952. p. 6081).

([3]) P. KURTZ et H. SCHWARZ, *Ger.*, 830, 190, 31 janv. 1952 (*Chem. Abs.*, 1953, p. 3333).

([4]) *Mém. Acad. Roy. Belg.*, 20, fasc. 4, 1945.

([5]) R. RAMBAUD et R. BOUDET, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 407.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrocarbures indénofluoréniques orthoquinoïdes. Leur autoxydation en milieu neutre.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **André Le Berre**, présentée par M. Charles Dufraisse.

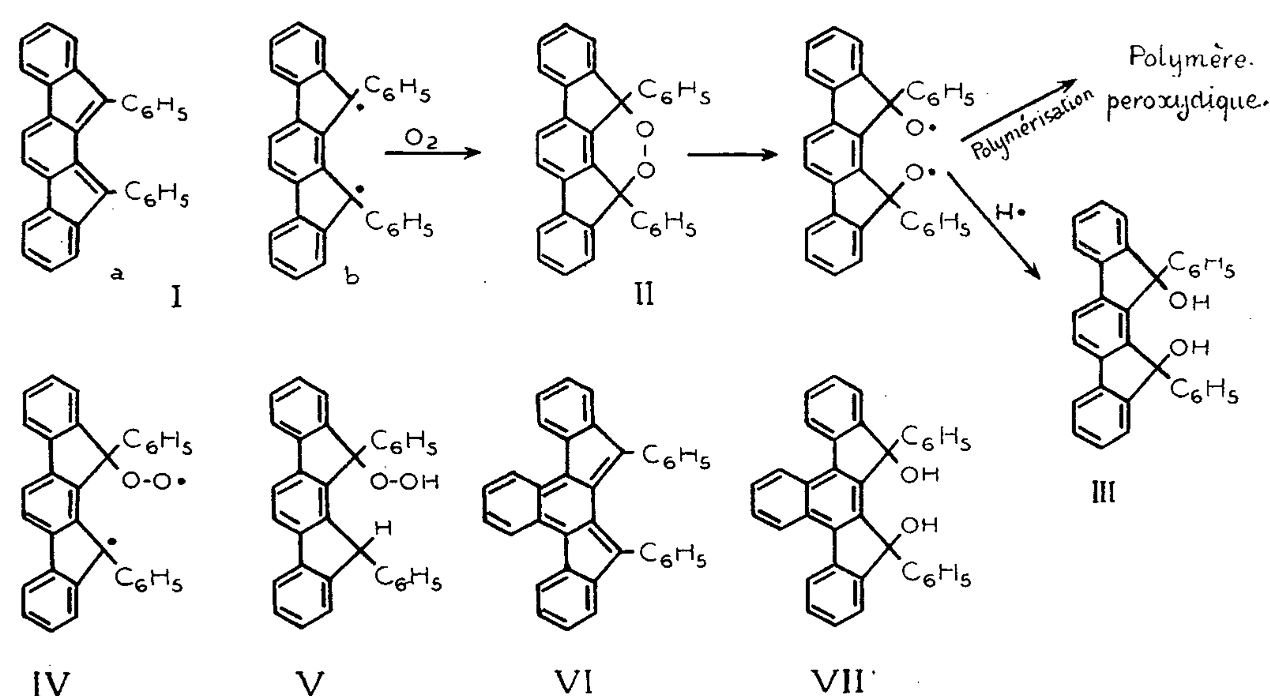
Formation supposée de peroxydes cycliques par autoxydation non photochimique de deux hydrocarbures orthoquinoïdes : le diphényl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène et le diphényl-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-a] fluorène. Ces peroxydes seraient très instables et ne peuvent être caractérisés que par certains produits de transformation.

Nous avons récemment indiqué la préparation de deux hydrocarbures à structure orthoquinoïde : le diphényl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, I, et son benzologue, le diphényl-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène, VI ([1]). L'étude du comportement vis-à-vis de l'oxygène, en milieu neutre, de ces deux composés fait l'objet de la présente Note.

Le fait que le diphénylindénofluorène, I, ne présente aucun paramagnétisme, à l'état cristallisé aussi bien qu'en solution ([1]), nous avait conduit à attribuer à cet hydrocarbure la formule orthoquinoïde I *a*, plutôt que la formule diradicalique I *b*. L'on pouvait penser, d'après cela, qu'il fixerait l'oxygène par réaction exclusivement photochimique, pour conduire à l'endoperoxyde II, hypothèse s'appuyant sur les analogies structurales, précédemment indiquées entre cet hydrocarbure et le méso-diphénylanthracène ([1]).

Or, on constate que le diphénylindénofluorène, I, est très autoxydable dès qu'il est mis en solution (benzène, sulfure de carbone, éther) à l'obscurité complète, et que la lumière ne fait que faciliter légèrement cette autoxydation. Celle-ci cesse pratiquement quand une molécule d'oxygène a été absorbée; la solution perd sa coloration violet foncé pour devenir orangé brunâtre mais ne fournit aucun produit cristallisé. Le produit brut obtenu par évaporation à sec de cette solution se présente sous la forme d'une résine jaunâtre, très soluble dans la plupart des solvants organiques, sauf l'alcool et le cyclohexane où elle précipite à l'état amorphe

sans être purifiée. Cette résine ne donne pas d'oxygène par chauffage, bien que sa composition centésimale indique une proportion d'oxygène voisine de celle du peroxyde cyclique, II; elle peut cependant libérer de l'iode d'une solution d'iodure de potassium-acétique et pourrait être considérée comme un mélange complexe de peroxydes polymérisés.



L'autoxydation du diphénylindénofluorène, I, n'est pas inhibée par des antioxygènes tels que l'*o-o'*-di-*t*-butyl *p*-crésol, l'hydroquinone ou le pyrogallol. Ces antioxygènes, en quantités variant de 1 à 25 %, n'ont pas d'influence sur la quantité d'oxygène absorbée (qui est toujours d'une molécule par molécule de produit) ni sur la vitesse de la réaction. En présence de di-*t*-butyl *p*-crésol, le produit obtenu est une résine semblable à celle qui est isolée lors des essais sans antioxygène. Avec l'hydroquinone et le pyrogallol en excès, cependant, on peut obtenir, après autoxydation, un produit cristallisé qui n'est autre que l'isomère à haut point de fusion du diphényl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, III, F_{inst} 276°, décrit précédemment [1]. Les rendements sont de 10 % avec l'hydroquinone, et de 70 % avec le pyrogallol.

Ces faits suggèrent certaines remarques. L'autoxydation n'est pas inhibée par les antioxygènes, et ceux-ci réagissent comme donneurs d'hydrogène seulement après fixation de l'oxygène sur l'hydrocarbure. Cette réaction se rapproche de l'autoxydation du triphénylméthyle, laquelle, effectuée en présence de pyrogallol, fournit l'hydroperoxyde correspondant.

Si l'éventualité d'une autoxydation par réaction enchaîne, inhibée par les antioxygènes, paraît devoir être exclue, la formation d'un peroxyde radicalique du type IV peut toutefois être envisagée. Mais, ce peroxyde radicalique, IV, devrait conduire en présence d'un donneur d'hydrogène, plus vraisemblablement à l'hydroperoxyde V qu'au diol III qui est effec-

tivement isolé. L'hypothèse d'une fixation directe de la molécule d'oxygène « en pont » sur l'enchaînement diénique conjugué semble plus probable. Cette addition est similaire à celle qui se produit dans la photooxydation des acènes ou des cyclopentadiènes (²), avec néanmoins cette différence essentielle qu'ici l'activation par la lumière n'est pas nécessaire au découplement des liaisons du diène conjugué. L'endoperoxyde formé, II, serait très instable et se polymériserait rapidement. Cependant, en présence d'un donneur d'hydrogène suffisamment réactif, tel que l'hydroquinone, ou mieux le pyrogallol, il aurait le temps d'être hydrogéné en le fluorénol, III.

Le benzologue de l'hydrocarbure, I, le diphényl-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène, VI, paraît se comporter d'une manière analogue. Ce corps extrêmement instable, qui, rappelons-le n'a pu être obtenu à l'état cristallisé (¹), est remarquablement autoxydable. En effet, ses solutions fortement colorées en vert se décolorent instantanément en présence d'air. On peut alors isoler, d'un mélange très résineux, une petite quantité (10 à 15 %) du benzoindénofluorénol correspondant : le diphényl-13.14 dihydroxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène, VII (isomère à haut point de fusion) F_{inst} 348°, déjà décrit (¹), formé probablement à partir d'un peroxyde de structure analogue à II, mais bien plus réactif puisqu'il est réduit sans l'intervention d'autres donneurs d'hydrogène que ceux que peuvent constituer le solvant, l'humidité ambiante ou le composé lui-même.

L'hypothèse de la formation de ces peroxydes cycliques instables s'accorde encore avec les résultats de l'autoxydation en milieu acide. On obtient ainsi des composés cristallisés, non peroxydiques, de formules brutes respectives $C_{32}H_{22}O_3$ et $C_{36}H_{24}O_3$, que l'on peut considérer comme des produits de transformation de ces peroxydes cycliques, comme nous le montrerons plus tard.

En définitive si l'on compare l'autoxydation du diphénylindénofluorène, I, et de son benzologue, VI, à celle des acènes, on peut faire ressortir les points suivants. L'autoxydation des acènes ne se produit que sous l'action de la lumière alors qu'une telle activation n'est pas nécessaire dans le cas des diphénylindénofluorènes. Mais tandis que les photooxydes d'acènes sont suffisamment stables pour pouvoir être isolés, les peroxydes cycliques que donneraient le diphénylindénofluorène et son benzologue sont extrêmement réactifs et ne peuvent être caractérisés que sous forme de certains de leurs produits de transformation.

(*) Séance du 26 mars 1956.

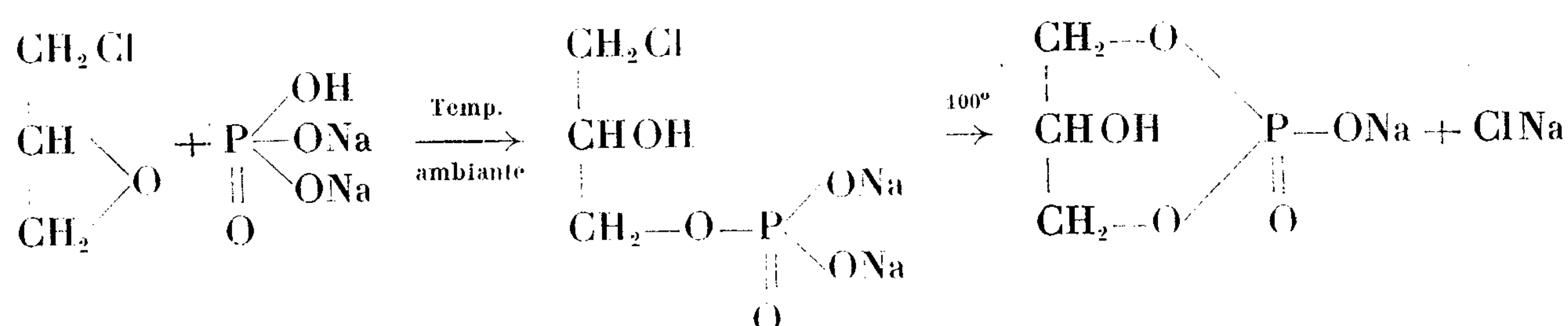
(¹) A. Étienne et A. Le Berre, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1493.

(²) C. Dufraisse, *La photooxydation*, Conférence au XIVᵉ Congrès international de Chimie pure et appliquée, Zurich, juillet 1955; *Experientia Supplementum*, II, p. 27.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation des chloroalkyl phosphates.* Note de M. **Jean Lecoq**, présentée par M. René Fabre.

Le β-chloroéthyl phosphate, en solution aqueuse et neutre, se transforme intégralement par chauffage à 100° pendant quelques minutes en éthylèneglycol 1.2-cyclophosphate avec libération d'un anion Cl.

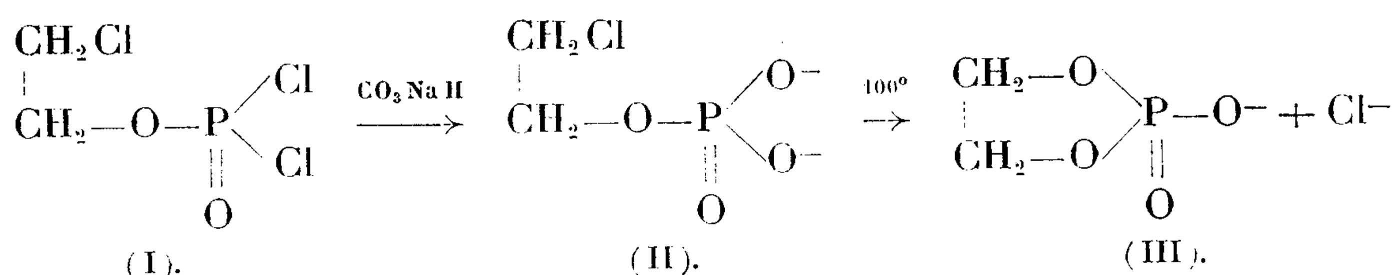
O. Bailly ([1]) a montré que la réaction entre l'épichlorhydrine de la glycérine et le phosphate disodique conduisait très vraisemblablement à un phosphate cyclique selon :



Il a atteint cette conclusion par une étude analytique serrée de la réaction dont il n'a cependant pas isolé les produits.

Par ailleurs, la mobilité du chlore dans les chloroalkyl phosphates a été notée par plusieurs chercheurs. R. H. A. Plimmer et W. J. N. Burch ([2]) ont ainsi observé que le β-chloroéthyl phosphate s'hydrolyse très facilement en glycolphosphate. M. Murakami et T. Nashima ([3]) ont postulé la formation d'un intermédiaire cyclique pour interpréter cette mobilité de l'atome de chlore.

Nous avons maintenant préparé le chloroéthyl phosphate (II) à partir de son dichlorure d'acide (I) par la méthode de Plimmer et Burch, mais en remplaçant la baryte par le bicarbonate de sodium dans l'hydrolyse, ce qui, d'après la chromatographie sur papier, fournit (II) comme seul produit :



7,72 g du chlorure d'acide (I) sont ajoutés en une seule fois à la quantité théorique de bicarbonate de sodium environ 1 N refroidi dans la glace. On agite vigoureusement jusqu'à ce qu'il ne reste plus de gouttelettes huileuses en suspension (environ 10 mn). La solution doit alors être neutre.

Lorsque la solution aqueuse et neutre de (II) est portée pendant quelques minutes au bain-marie bouillant et qu'on l'analyse ensuite à nouveau par chromatographie, on trouve que (II) s'est intégralement transformé en un nouveau composant se déplaçant plus rapidement (solvant éthanol-eau; 70-30).

La même transformation s'opère lentement à température ambiante. Nous avons réussi à isoler ce nouveau composant sous forme de son sel de calcium.

La solution du sel de sodium obtenu à partir de 7,72 g de chlorure d'acide (I) est évaporée à sec sous vide et le résidu extrait par agitation avec de l'alcool absolu (2 100 cm³). On dose le phosphore dans cet extrait alcoolique filtré puis ajoute la quantité de chlorure de calcium (solution de Cl_2Ca, $2H_2O$ dans l'alcool absolu) calculée pour transformer tout le sel de sodium en sel de calcium, en admettant 1 Na pour 1 P. Il se produit lentement un précipité de ClNa que l'on filtre après 24 h. Le filtrat est évaporé à sec sous vide, le résidu redissous dans un peu d'eau (2 cm³ d'eau pour 1 g de produit) et la solution aqueuse claire additionnée de 4 vol d'éthanol absolu. Il se forme presque immédiatement un précipité microcristallin qui est aussitôt séparé par centrifugation, lavé à l'alcool dilué, à l'alcool absolu et finalement à l'éther. En répétant cette précipitation par l'alcool plusieurs fois, on obtient finalement 2,6 g d'un sel de calcium exempt de chlorure de sodium, dont l'analyse élémentaire a donné, après dessiccation à 100° sous vide pendant 3 h en présence de P_2O_5 : C 16,8 % ; H 3,1 % ; P 21,52 % ; Ca 14,0 % ; Théorie pour $C_2H_4O_4PCa_{1/2}$: C 16,78 % ; H 2,8 % ; P 21,67 % ; Ca 14,0 %.

Le produit, abandonné à l'air ambiant, prend une molécule d'eau. Il ne renferme pas de chlore et ne présente pas d'acidité faible, titrable entre les virages de la phénol-phtaléine et de l'indicateur mixte vert de bromocrésol-méthylorange. Il est stable en milieu neutre (la solution du sel de sodium peut être chauffée à 100° pendant 2 h sans altération) mais est facilement hydrolysé par les acides et les alcalis. Un traitement par HCl N/25 à température ambiante pendant 5 h fait apparaître 0,962 fonction acide faible par atome de phosphore.

Le produit isolé a donc bien les propriétés attendues pour l'éthylène-glycol 1.2-cyclo-phosphate (III) et la réaction observée par Bailly offre un accès facile aux phosphates cycliques. Ces composés ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années pour le rôle qu'ils jouent dans le mécanisme de l'hydrolyse acide, alcaline et enzymatique des polyol-phosphates d'origine naturelle.

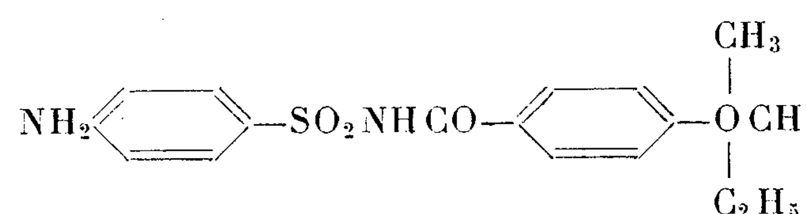
(1) *Bull. Soc. chim. de France*, [4], 29, 1921, p. 274.
(2) *Biochem. J.*, 31, 1937, p. 398.
(3) *J. Chem. Soc.* (Japon), 75, 1954, p. 443.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfonamides stéréoisomériques.* N_1-(*p*-sec. *butoxybenzoyl*)-*sulfanilamides, racémique, dextrogyre* et *lévogyre*. Note de MM. **Bjarne Samdahl** et **Erik Hoff**, présentée par M. Jacques Trefouël.

Poursuivant nos recherches sur des isomères optiques dans la série des sulfamides, nous avons préparé la forme racémique et les formes dextrogyre et lévogyre du N_1-(*p*-sec. butoxybenzoyl) sulfanilamide. Nous décrivons la préparation et les propriétés de ces composés.

En vue de rechercher des différences possibles dans l'action antibactérienne d'isomères optiques dans la série des sulfanilamides, et aussi de savoir si des formes optiquement actives de sulfamides seraient plus efficaces que les autres vis-à-vis des bactéries résistantes, l'un de nous a préparé la forme racémique, droite et gauche, du N_1-phényléthylsulfanilamide (1). Les essais bactériologiques, effectués par M. F. Boyer à l'Institut Pasteur de Paris ont, jusqu'ici, donné les résultats suivants : vis-à-vis des streptocoques hémolytiques *in vivo* la forme gauche possède une activité biologique, de deux fois supérieure au moins, à celle de la forme racémique. Sur *Klebsiella pneumoniæ* et *Diplococcus pneumoniæ* les différences d'action antibactérienne sont loin d'être aussi nettes. Essayés *in vitro* ces corps se sont montrés moins actifs que le sulfamide sur les souches sulfamido-sensibles; au contraire, ils sont plus actifs que le sulfamide sur les germes sulfamido-résistants. L'adjonction, au milieu de culture, d'acide *p*-aminobenzoïque, même à très forte dose, ne modifie que peu ou pas l'action antibactérienne desdits sulfanilamides stéréoisomériques.

L'activité thérapeutique de ces corps étant relativement faible, nous avons tenté de préparer des produits plus efficaces; le N_1-(*p*-sec.butoxybenzoyl) sulfanilamide racémique ayant donné de bons résultats bactériologiques préliminaires, surtout sur *Diplococcus pneumoniæ*, nous l'avons dédoublé en formes droite et gauche. Si nous avions choisi de préparer ce composé,



c'est à cause de sa ressemblance structurale avec le N_1-(*p*-propoxybenzoyl) sulfanilamide, lequel présente, d'après le texte du Brevet de la firme C.I.B.A. (2), certains avantages sur le N_1-(3.4-diméthylbenzoyl) sulfanilamide (Irgafen), produit bien connu en thérapeutique.

L'acide *p*-sec.butoxybenzoïque a été préparé par action du bromure de butyle secondaire sur l'ester éthylique de l'acide *p*-hydroxybenzoïque en présence d'éthylate de sodium et d'iodure de sodium [modification de la méthode de W. M. Lauer (3)]. L'acide racémique a été dédoublé par cristallisations répétées (18 fois) des sels bruciniques dans l'alcool à 50°, on obtient ainsi le dérivé droit; le dérivé gauche, contenu dans les eaux mères du droit, est recristallisé dans l'acétate d'éthyle (11 fois). Les acides *p*-sec.butoxybenzoïques *dl*, *d* et *l*, ont été transformés en chlorures d'acide et condensés avec le N_4-acétylsulfanilamide en présence de pyridine suivant les méthodes usuelles. L'hydrolyse des stéréoisomères a été effectuée par action de l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique, dans des conditions bien déterminées. Nous avons obtenu ainsi les composés cherchés à l'état de pureté.

N_1-(*p-sec.butoxybenzoyl*)-*sulfanilamide racémique*. — Prismes incolores jaunissant à la lumière. F 138-139° corr.; peu solubles dans l'eau (12 000 p.env.), solubles dans 25 p.env. d'alcool et très solubles dans l'acétone. Diazoté et copulé avec le β-naphtol, il donne une coloration rouge; avec la N-(α-naphtyl) éthylènediamine, on obtient une coloration violet foncé. Par condensation avec l'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque, en milieu trichloracétique (20 %), on obtient une combinaison jaune, soluble dans le chloroforme.

N_1-(*p-sec.butoxybenzoyl*)-*sulfanilamide droit*. — Prismes incolores. F 132-133° corr. $[\alpha]_D^{20} + 20°,3$ (alcool 95 %). C = 3,688.

N_1-(*p-sec.butoxybenzoyl*)-*sulfanilamide gauche*. — Prismes incolores. F = 132-133° corr. $[\alpha]_D^{20} - 20°,1$ (alcool 95 %). C = 3,5085.

La solubilité et les réactions chimiques sont naturellement identiques pour ces trois corps.

La suite des recherches biologiques est en cours à l'Institut Pasteur de Paris.

(1) B. Samdahl et B. Berg, *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 1949, p. 461.
(2) *Eng. Pat.*, 642013, 1948,
(3) W. M. Lauer, P. A. Sanders, R. M. Leekley et H. E. Ungnade, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1939, p. 3050.

GÉOLOGIE. — *Importantes formations dues à des algues calcaires dans le Montien rouge (Vitrollien) du Midi de la France*. Note (*) de M. **Paul Demangeon**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les argiles rutilantes montiennes de Vitrolles, qui reparaissent à l'Ouest du Rhône dans la plaine du Bas Languedoc, les Corbières et le sillon Nord-Pyrénéen, réunissent surtout, en fait, des grès et poudingues calcaires, des brèches massives aux couleurs vives et des calcaires argileux souvent rouges.

Ces derniers (75 à 90 % de Co_3Ca), constitués essentiellement par des bancs grossièrement stratifiés, à granulations blanches, ont une structure remarquable qui apparaît presque à l'œil nu : les échantillons, prélevés de la région d'Aix à celle de Couiza, montrent en effet un enchevêtrement d'innombrables petits tubes calcaires clos, contournés, de section circulaire quand ils ne sont pas déformés par les voisins. Ces tubes qui atteignent 3 mm de long contre 0,5 à 1 mm de large ne sont souvent séparés que par un mince film argileux rouge associé à quelques éléments détritiques quartzeux. Il est alors assez facile de les dissocier (*fig.* 1); leur surface examinée au microscope binoculaire apparaît subdivisée par un réseau polygonal dont la nature cellulaire organique ne fait pas de doute. Les sections minces de la roche révèlent la structure de ces tubes : la paroi formée d'une couche cellulaire unique,

délimite une cavité toujours très réduite. Les cellules, en forme de tronc de pyramide, allongées perpendiculairement à la surface, atteignent et peuvent même dépasser 500 μ dans leur plus grande dimension contre 50 μ de large; chacune d'elles correspond à un individu cristallin de calcite.



Fig. 1 (× 30). — Deux thalles isolés.

Ces organismes calcaires, Algues analogues à celles qui ont été attribuées au genre *Microcodium* (1), (2), (3) jouent donc un rôle essentiel dans la constitution des couches du Vitrollien; les thalles, demeurés évidemment dans la position où ils ont vécu, constituent par leur ensemble de véritables constructions récifales lacustres développées, sous un climat chaud, dans des eaux peu profondes constamment renouvelées par des apports fluviatiles et peu chargés en produits détritiques.

Ces calcaires passent verticalement par intermittence, ou latéralement, à des marnes plus finement stratifiées et parfois feuilletées, formées par l'accumulation de cellules d'algues calcaires désorganisées réunies par une matière argileuse et calcaire; elles correspondent à des conditions de profondeur défavorables au développement des Algues, c'est-à-dire à des zones situées plus au large.

Aux calcaires à Algues sont associées des brèches compactes bigarrées et essentiellement calcaires (*fig.* 2). On y reconnaît des fragments de diverses roches régionales, le ciment présente une structure organique très voisine de celle des calcaires construits : les cellules s'ordonnent dans des anfractuosités arrondies des masses calcaires auxquelles elles adhèrent. Autour des fragments, manifestement corrodés par les Algues et parfois réduits à un squelette grêle, les tubes juxtaposés tendent à se fusionner latéralement; la colonie n'offre plus

alors qu'une succession de couches cellulaires concentriques où l'individualité des thalles n'apparaît pas. Il en résulte des masses arrondies en forme de galets et à surface striée, que l'on dégage fréquemment de ces brèches (4).

Des éboulis immergés dans le milieu même où vivaient les Algues se trouvaient donc progressivement cimentés par l'activité organique.

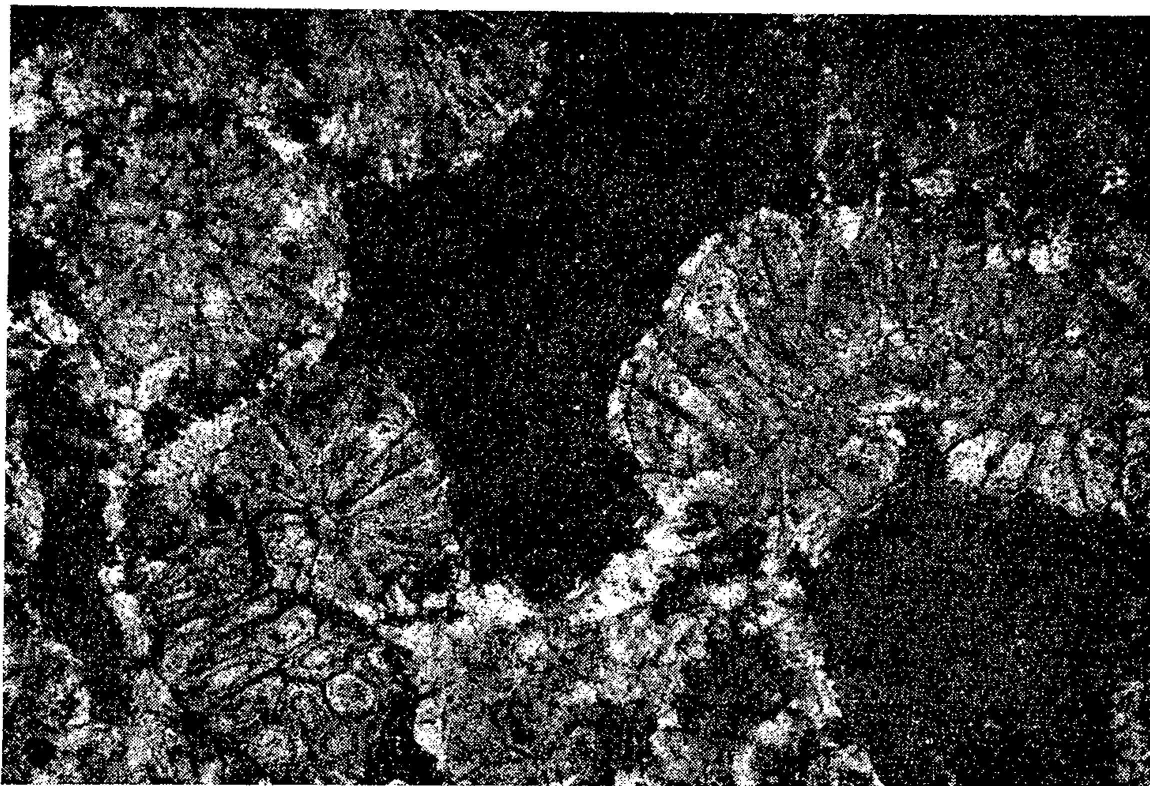


Fig. 2 (× 30). — Brèche. En noir : calcaire jurassique corrodé.

Ces Algues étaient ainsi capables, soit de prospérer en pleine eau et de construire des récifs à partir du carbonate de chaux dissous, soit de se fixer sur un support calcaire qu'elles cariaient et aux dépens duquel elles paraissent avoir développé leur thalle.

Les éléments détritiques de transport peuvent manquer entièrement. Leur apparition en certains points correspond au voisinage d'un delta lacustre; la prédominance de ces apports s'accompagne d'ailleurs toujours d'une régression des Algues qui peuvent même alors ne plus figurer que par des thalles désagrégés, véritable purée calcaire de cellules isolées formant le ciment d'un conglomérat complexe.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) Mme Rech-Frollo, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 18, 1948, p. 115-122.

(2) Faure-Muret et Fallot, *loc. cit.*, (6), 4, 1954, p. 111-138. Ce travail est accompagné de la bibliographie relative au *Microcodium*.

(3) J. Cuvillier, *loc. cit.*, (6), 5, 1955, p. 295-297, Pl. XIV et XV.

(4) Telle paraît être la nature des échantillons transmis à M. Cuvillier par les Géologues de la Société Nationale des Pétroles du Languedoc et Méditerranée (S. N. P. L. M.) et dont nous connaissons l'origine : il ne s'agit pas en réalité de galets, mais de masses calcaires en place appartenant aux brèches du Vitrollien.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'une flourule d'âge viséen dans les schistes et grauwackes des environs de Fellering (Haut-Rhin).* Note (*) de MM. **Paul Corsin**, **Claude Gagny** et **Maurice Mattauer**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'ensemble des schistes noirs et grauwackes gréseuses qui affleure dans la haute vallée de la Thur, dans le massif primaire de la partie méridionale des Vosges, n'avait jusqu'ici livré aucun fossile. C'est par comparaison avec la stratigraphie du Morvan qu'Albert Michel-Lévy ([1]) leur avait attribué autrefois un âge tournaisien, opinion reprise par la suite par J. Jung ([2]) sur sa carte des Vosges au 1/200 000. Cette hypothèse doit être maintenant abandonnée.

L'un de nous (C. G,) a découvert en effet, dans des schistes qui affleurent sur le bord de la route de Mollau, près d'Urbès (Haut-Rhin), un niveau à plantes contenant de nombreuses traces de végétaux plus ou moins hachés. Sur l'un des échantillons recueillis là, on voit : 1° une feuille très régulièrement bifurquée par trois groupes de dichotomies successives (1 dichotomie d'ordre 1, 2 d'ordre 2, 4 d'ordre 3); 2° un petit fragment de tige montrant un nœud, avec 4 cicatrices laissées par la chute des feuilles, et de part et d'autre de ce nœud 4 côtes longitudinales n'alternant pas à l'articulation; 3° un fragment de feuille que l'on peut rapprocher des appendices du *Lepidodendron* ou du *Lepidodrendopsis*.

L'allure du limbe divisé par plusieurs bifurcations en lanières assez longues et sensiblement filiformes, ainsi que la valeur des angles formés par deux lobes de même ordre, font que la première de ces empreintes (feuille) se rattache incontestablement à l'*Asterocalamites scrobiculatus* Schl. C'est encore à cette même espèce que se rapporte le fragment de tige formé d'articles successifs. En effet, les *Asterocalamites* sont des Articulés, donc des plantes dont les tiges, cannelées longitudinalement, sont formées d'entre-nœuds ou d'articles séparés par des nœuds. Elles diffèrent des *Calamites* par la structure de leurs articulations, les côtes n'y alternant pas en passant d'un entrenœud au suivant. Les feuilles disposées en verticilles portés par les nœuds sont, chez *Ast. scrobiculatus*, presque filiformes et divisées par plusieurs dichotomies successives.

On remarque sur un autre échantillon provenant du même gisement une empreinte en « plumeau ». Il s'agit d'un fragment de pinnule d'une fougère ou d'une plante « à feuille de fougère ». Ce bout de limbe, par ses nervures, régulièrement dichotomes sous un angle très aigu, incurvées toutes du même côté, rappelle un lobe, soit de *Sphenopteridium* du groupe du *Sph. dissectum*, soit de *Rhacopteris* du groupe du *Rh. inæquilatera*.

Dans un autre gisement situé dans la vallée de Wesserling et composé de sédiments plus grossiers, à environ 2 km au Nord-Est de Fellering sous le point

coté 1002,0 de la carte au 1/20 000e, on a trouvé (M. M.) deux échantillons portant chacun une empreinte d'*Asterocalamites scrobiculatus*. Sur l'un d'eux on remarque un fragment de tige avec quatre côtes relativement larges, trois sillons et une articulation; sur l'autre se voit un nœud avec traces des cicatrices foliaires et là on observe très nettement que les côtes et les sillons n'alternent pas d'un entrenœud au suivant.

On a cru pendant longtemps qu'*Asterocalamites scrobiculatus* se trouvait déjà dans le Dévonien supérieur. La révision des flores du Dévonien de la Belgique par Fr. Stockmans ([3]) montre qu'il est fort douteux que cette plante soit connue, en Europe occidentale, avant le Carbonifère. Elle existe dans le Tournaisien, mais n'y est pas fréquente, par contre elle abonde dans le Viséen et monte jusque dans le Namurien. Quant au lobe de « feuille de fougère », il appartient à une plante au limbe déjà fortement développé et, autant qu'on puisse l'affirmer sur un menu fragment, a beaucoup d'affinités avec des plantes fréquemment trouvées au Viséen (*Sphenopteridium* ou *Rhacopteris*). Aussi il ne paraît faire aucun doute que la florule trouvée près d'Urbès et dans la vallée de Wesserling appartienne au Viséen.

Il est à remarquer que l'âge des schistes et grauwackes des environs de Fellering devient ainsi le même que celui des formations fossilifères, anciennement connues, de Bourbach-le-Haut et de Thann. Il semble donc que c'est au Viséen seulement qu'appartiennent les terrains qui constituent l'ensemble du massif primaire du sud des Vosges. Ce Viséen est directement transgressif sur le socle de gneiss, dont il contient des éléments remaniés à l'état de volumineux galets dans les conglomérats d'Oderen et du Talhorn

(*) Séance du 4 avril 1956.
([1]) *Comptes rendus*, **10**, 1910, p. 816 à 828.
([2]) *Mém. Serv. Carte Alsace-Lorraine*, n° 2, 1928.
([3]) *Mém. Mus. Roy. d'Hist. Nat. de Belgique*, **110**, 1948, p. 65.

GÉOLOGIE. — *Le complexe marno-gréseux au Nord de Tiaret* (Algérie). Note (*) de MM. **Maurice Kieken**, **Jean Magné** et **Jean Polvèche**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Mise en évidence par la microfaune d'une épaisse série de marnes oligocènes en contact anormal avec le Miocène inférieur transgressif sur le Jurassique ou sur le microgranite.

La région faisant l'objet de cette Note est située entre le massif de microgranite du Bechtout au Nord et les hauts plateaux jurassiques au Sud. Elle est occupée, en majeure partie, par une importante dépression tertiaire (plaines de Temda, Diderot Waldeck-Rousseau) où l'on observe des anticlinaux

à noyaux jurassiques. Cette dépression marneuse est dominée au Nord par le batholite de microgranite du Bechtout, au Sud par la « cuesta » des grès de Tiaret.

La rareté de la macrofaune et l'uniformité des faciès n'ont pas permis aux géologues de s'accorder sur l'âge des épaisses séries marno-gréseuses constituant cette région. Cependant, jusqu'à ces dernières années, les auteurs distinguaient :

1° une série marno-gréseuse attribuée au Jurassique par Welch ([1]), à l'Éocène par Repelin ([2]), à l'Oligocène ([3]) et enfin au Miocène inférieur par M. Dalloni ([4]) et par les auteurs de la dernière carte géologique de l'Algérie (feuille d'Alger Nord au 500 000e);

2° un ensemble gréseux, épais, sub-horizontal que nous appellerons « Grès de Tiaret ». Ces grès étaient placés dans l'Helvétien.

Récemment, les géologues de la S. N. Repal (M. A. Nicod et C. Tempère) ([5]) levaient cette région à l'échelle de 1/200 000e; ils constataient que les Grès de Tiaret devaient être rattachés au Miocène inférieur et que la série marno-gréseuse visible dans les plaines de Diderot et de Waldeck-Rousseau n'était pas constituée exclusivement par du Miocène, mais que l'on y observait aussi de l'Oligocène.

Des levers récents au 50 000e et l'étude de nombreux prélèvements de microfaunes (J. M.) nous permettent d'apporter quelques précisions quant à la stratigraphie de cet important complexe marno-gréseux que nous divisons en trois partie : A. le Miocène transgressif; B. le complexe des dépressions synclinales; C. le Miocène de Tiaret.

A. *Le Miocène transgressif*. — Dès que l'on se rapproche des axes anticlinaux à noyau jurassique ou éruptif on observe *toujours* une série de marnes grises, bleutées, à délit conchoïde, séparant des bancs de grès bien lités épais de 20 cm à 1 m. Cette série forme une auréole continue autour des anticlinaux du Bechtout et du Massif jurassique du Bou-Rheddou étudié par G. Busson ([6]). Elle repose transgressivement sur le substratum par l'intermédiaire d'un conglomérat riche en algues calcaires. Cette assise est pliée en voûte anticlinale. On y observe de nombreuses cassures dues à des rejeux du socle. Les marnes prélevées, soit au contact direct du conglomérat, soit entre les gros bancs de grès, fournissent la microfaune globale suivante qui caractérise essentiellement le Miocène inférieur : *Globigerinoides triloba* Reuss, abondant, *G. sacculifera* var. *irregularis* le Roy, *Globoquadrina quadraria*, var. *advena* Bermudez, *Globorotalia mayeri* Cush. et Ellisor, *Candorbulina universa* Jedlitschka, *Rotalia beccarii* Linné, *Uvigerina rustica* Cush. et Edwards, *Cibicides pseudougerianus* Cush., *C. mexicanus* Nuttall, etc.

B. *Le complexe des dépressions synclinales* (plaines de Diderot, Temda, Waldeck-Rousseau). On distingue :

a. des marnes gris verdâtre à altération blanche, à cassure cubique (X : 368,70; Y : 245,67);

b. des marnes schisteuses noires à altération chocolat. Elles contiennent des niveaux irréguliers de grès quartzite;

c. des marnes bleutées, sèches, alternant avec des calcaires marneux blancs que l'on peut confondre lithologiquement avec les calcaires crétacés (X : 389, 95; Y : 242,10).

Les marnes *a* et *b* fournissent la microfaune globale suivante qui caractérise l'Oligocène : *Globigérina venezuelana* Hedberg, G. *dissimilis* Cush. et Bermudez, *Anomalina illingi* Nuttall, *A.* cf. *dorri* Colé, *Cibicides basraensis* Rey, *Gyroidina girardana* var. *perampla* Cush. et Stainforth, *Vulvulina spinosa* Cush., *Dorothia brevis* Cush. et Stainforth, etc.

Dans les marnes *c* plus calcaires on recueille la microfaune miocène suivante : *Globigerinoides triloba* (abondant), G. *sacculifera* var. *irregularis*, *Globorotalia mayeri*, *G.* cf. *canariensis* d'Orb., *Globigerina bulloides* d'Orb., *G. altispira* Cush. et Jarvis, etc.

On observe donc dans cette série des niveaux miocènes et d'autres oligocènes.

Le terrain très couvert ne nous a pas permis de définir la situation relative de ces différents niveaux marneux. On constate toutefois que la dépression de Diderot est en partie constituée par des niveaux stratigraphiquement inférieurs aux formations miocènes qui reposent en transgression sur le socle. Cette série marneuse, en majeure partie oligocène, est en contact par faille avec les grès et les marnes du Miocène. Le pendage des quartzites oligocènes est Sud au voisinage du Miocène du Bechtout. Il devient variable quand on s'éloigne du massif primaire, puis nettement Nord dès que l'on se rapproche du Miocène transgressif sur le Jurassique. Au pied du Kef bou Becker, on observe dans le complexe B des bancs de grès miocènes très tectonisés.

C. *Le Miocène de Tiaret.* — Au Sud du synclinal de Waldeck-Rousseau on observe une série de marnes grises avec quelques rares bancs gréseux surmontés par la monotone assise des grès de Tiaret. Ce dernier niveau sub-horizontal est discordant sur les marnes oligocènes. La microfaune recueillie dans les marnes inférieures (X : 392,27; Y : 240,10) se compose surtout de : *Globigerinoïdes triloba*, *G. sacculifera* var. *irregularis*, *Globigerina altispira*, *Cibicides pseudoungerianus*, etc., qui caractérise encore le Miocène inférieur; mais la microfaune recueillie entre les bancs de grès de Tiaret semble indiquer des niveaux légèrement plus élevés. En effet, aux espèces précédentes s'ajoutent : *Orbulina universa* d'Orb. et *Globigerinella æquilateralis* Brady, qui, dans le bassin du Chélif, annoncent le passage au Miocène supérieur (7).

On constate donc que les dépressions de Diderot et de Waldeck-Rousseau sont constituées en majeure partie par des marnes du Nummulitique supérieur. L'Oligocène affleure dans les zones synclinales. Par contre, c'est immédiatement autour des anticlinaux à noyau jurassique et éruptif que l'on observe le Miocène transgressif. On retrouve cependant dans les dépressions oligocènes

des niveaux gréseux miocènes; ceux-ci sont toujours très tectonisés, tandis que le recouvrement miocène des anticlinaux ne semble pas avoir subi des efforts tectoniques aussi violents. La présence d'Oligocène et de Miocène inférieur dans les positions définies ci-dessus nous amène à modifier les schémas paléogéographiques et tectoniques élaborés jusqu'à présent dans cette région. D'ores et déjà, on peut affirmer que :

1° l'Oligocène est charrié sur le Miocène transgressif du Bechtout et des massifs jurassiques;

2° cette nappe de charriage est recouverte en transgression par les grès de Tiaret. L'un de nous (M. K.) a pu suivre ces grès depuis Waldeck-Rousseau jusqu'au Djebel Gourine (Sud de Boghari). Il s'agit incontestablement de Miocène autochtone postérieur à la nappe.

(*) Séance du 4 avril 1956.
(1) *Thèse*, Paris, 1890.
(2) *Thèse*, Paris, 1895.
(3) *Carte géol. de l'Algérie*. Feuille Alger Nord, 1re éd., 1941.
(4) XIXe *Cong. géol. int. Monog.*, 1re série Algérie, n° 24, 1952, p. 26.
(5) *Ibid.*, n° 20, pl. 4.
(6) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 422.
(7) J. Magné et C. Tempere, *C. R., XIXe Congrès Géol. Intern.*, Alger, 1952, section XIV, fasc. 16, p. 147-176.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Mares, mardelles et pingos.*
Note de M. **André Cailleux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On trouve, à la surface de certains plateaux argilo-sableux ou limoneux, des cuvettes le plus souvent circulaires, larges de 5 à 80 m, profondes de 1 à 5 m, à fond souvent plein d'eau, plus rarement à sec, et appelées, suivant les régions, mares, mardelles, marchais (1). On a proposé d'y voir : restes d'habitats préhistoriques, trous à argiles, abreuvoirs, dépotoirs, tranchées militaires; et il est établi que certaines ont eu ces usages : ainsi, parmi les 200 mardelles des environs de Dole, on a trouvé des bois équarris (palafittes ?) dans 7 %, de la poterie dans 2 %, des restes de foyer dans 1 %. Mais il s'agit là d'une minorité.

Considérées dans leur ensemble, les mares et mardelles sont très nombreuses, et très groupées régionalement : 5 000 en Lorraine, 230 dans le seul arrondissement d'Issoudun; elles sont très abondantes sur le plateau humide de la Brie, où l'on en compte jusqu'à 20 à 35 au kilomètre carré, par exemple à 3 km à l'Est de Sucy-en-Brie. Elles paraissent beaucoup plus rares sur le plateau beaucoup plus sec de la Beauce, où le limon ne forme qu'une pellicule mince de 0,5 m, en moyenne, au-dessus du calcaire; mais vers le Nord, en forêt de

Rambouillet, elles sont plus fréquentes (Eveuses, etc.). La nouvelle carte au 1/20 000e, en couleurs, donne une vue excellente de celles qui dépassent 20 m de diamètre.

Sur la carte et sur le terrain, les mares et les mardelles se distinguent très bien des étangs (de château ou d'abbaye) en ce que ceux-ci sont plus grands, toujours situés dans des thalwegs, et limités à l'aval par un barrage construit, alors que les mares et mardelles sont comme de larges cratères taillés à l'emporte-pièce à la surface des plateaux ou des versants très doux (0 à 1°). Elles se distinguent aussi des anciennes carrières et gravières en ce que le sol y est argileux, les cailloux épars ou rares, la forme circulaire plutôt que rectangulaire ou biscornue comme souvent dans les carrières. Enfin et surtout, sur 10 mares que j'ai étudiées à l'Est de Sucy, 9 étaient totalement dépourvues de tout accès carrossable, et leurs parois avaient des pentes de 20 à 30°, infranchissables pour tout tombereau, ce qui exclut aussi une extraction d'argile. En outre, beaucoup de mares et mardelles sont en plein bois, quelques-unes en plein champ (entre autres au Sud de la Station radio de Noiseau), loin des villages et des routes, alors qu'en des sites meilleurs, connus et d'accès facile, les habitants ont trouvé et exploité la pierre à bâtir et la terre à tuiles. Tout ces faits obligent à voir dans les mardelles et mares un phénomène naturel, propre aux terrains plats limoneux et argilo-sableux, et que l'Homme à utilisé. Mais quel phénomène?

S'il s'agissait d'une dissolution karstique, si les mardelles étaient des dolines, elles devraient être plus fréquentes sur les plateaux calcaires, ce qui n'est pas le cas, au contraire. Surtout, l'eau devrait s'y engouffrer; or deux fois sur trois, elle y stagne. La paroi et le fond devraient être calcaires, or ils sont argilo-sableux ou limoneux : je l'ai vérifié à Sucy, sur des mares et dans de belles coupes voisines. Des cratères météoriques semblent exclus par l'extrême fréquence des mardelles, connues aussi en Normandie, en Angleterre, en Allemagne, dans la vallée du Rhône.

Le phénomène naturel, actuellement connu, auquel elles se rattachent le mieux, est celui des pingos, ces buttes à lentilles de glace et souvent à ouverture en cratère, fonctionnelles dans l'Alaska, au Groenland et en Sibérie, et que M. Maarleveld (1955) vient de retrouver, sous forme de petits lacs, dans le Nord des Pays-Bas, où il a établi, par l'étude des tourbes qui s'y trouvent, qu'elles datent de la dernière glaciation, Würm. Dans l'Arctique, les pingos sont localisées là où le drainage est mauvais, toujours sur pergélisol, (sol perpétuellement gelé). Elles sont rondes, ovales, elles ont jusqu'à 1 000 m de diamètre et 100 m de haut; sur leurs flancs, la terre flue et s'éparpille à l'entour. Lors de la déglaciation, la fonte survenant, à la place de la glace, on a une cavité. Aux Pays-Bas, ces cavités ont 6 à 300 m de diamètre, et souvent 100 à 200. Celles de France, avec 20 à 40 m, sont encore plus petites, comme il est normal en pays plus méridional, moins froid.

Près de Sucy, j'ai observé une mare triple, formée de trois mares alignées, respectivement de 10, 12 et 18 m de large, et 55 m de long. Plusieurs mares montrent sur leurs bords des cailloux qui furent façonnés par le vent lors des périodes froides périglaciaires. Une coupe de 3 m de profondeur aux Bruyères, une autre au Sud-Ouest du Fort de Sucy montrent : argile, meulière de Brie, grès de Fontainebleau et gravier quartzeux usé, le tout sans aucune stratification conservée, en mélange confus, tel qu'en réalise la cryoturbation; les sols sont typiquement gleyifiés, ce qui confirme leur aptitude à retenir l'eau.

Il semble donc que, lors des glaciations quaternaires, certaines de nos terres argilo-sableuses mal drainées aient pu porter des pingos. A la déglaciation, celles-ci devinrent mares et mardelles. L'homme survenant les utilisa, au Néolithique pour élever ses cabanes sur pilotis, plus tard comme abreuvoir. Peut-être la localisation de certaines fermes ou villages, en Brie notamment, s'explique-t-elle ainsi.

(1) J. FEUVRIER, *Mém., Soc. Emul. Jura*, 10e série, 1, 1917, p. 63-98.

(2) G. C. MAARLEVELD et J. C. VAN DEN TOORN, *Kon. Ned. Aardr. Gen.*, 72, no 4, 1955, p. 344-260, 7 figures.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur les caractères de la compensation isostatique dans le Berry.* Note de M. **JEAN GOGUEL**, présentée par M. Pierre Lejay.

L'anomalie de Bouguer (densité 2,7), telle qu'elle résulte des levés gravimétriques détaillés effectués par le Bureau des Recherches géologiques, géophysiques et minières, présente, dans le Berry, une allure très voisine de celle du relief, abstraction faite des vallées, alors que les hypothèses classiques sur l'Isostasie feraient prévoir une anomalie de Bouguer très largement étalée par rapport au relief.

Pour étudier cette particularité, j'ai calculé la correction de Putnam, qui consiste à rétablir, en chaque point, l'attraction d'une tranche de terrain correspondant à l'altitude moyenne. L'altitude moyenne donnée, pour des rectangles de 4×5 cg, par les cartes publiées sous la direction de P. Lejay ne peut être utilisée directement, car l'influence des grandes vallées y est beaucoup trop sensible; j'ai donc pris comme altitude moyenne au centre de chacun de ces rectangles une moyenne pondérée des altitudes de neuf rectangles, affectées de coefficients proportionnels à 4, au centre, 2, pour les rectangles adjacents, et 1 aux angles. Dans le Berry, c'est-à-dire dans un rectangle de 100 km Est-Ouest et 40 km Nord-Sud centré sur Aigurande, l'anomalie résiduelle après correction de Putnam est très uniforme (elle oscille entre 5 et 10 mgal). Toute correction isostatique classique, qui dépend du relief dans un rayon beaucoup plus étendu, donnerait des anomalies beaucoup moins régulières. Ceci n'est d'ailleurs pas vrai plus au Sud, où la correction isostatique reprend tous ses avantages.

La manière dont a été calculée l'altitude moyenne donne pour la correction de Putnam une valeur très comparable à celle d'une correction isostatique stristement locale, où les masses compensatrices seraient à environ 2,4 km sous la surface. Mais il va de soi que le mécanisme classique selon lequel on interprète la compensation isostatique, c'est-à-dire le déplacement relatif de compartiments de l'écorce reposant sur un magma plus dense, ne peut rendre compte d'une localisation des masses compensatrices aussi proche de la surface.

Je suggérerais plutôt de voir dans cette répartition de la gravité un exemple de compensation « antirégionale », ce terme s'appliquant au cas où des concentrations locales de densités anormales à la base de l'écorce ont produit une déformation d'ensemble, se traduisant par un relief plus étalé, par opposition avec la compensation « régionale » au sens de Vening-Meinesz, où le relief est considéré comme produisant une flexion de l'écorce, d'où un étalement des masses compensatrices.

Ici, il serait tentant de mettre les masses de faible densité localisées à la partie inférieure de l'écorce en relation avec les racines profondes des granulites, qui atteignent la surface en une série de massifs circonscrits, très nettement intrusifs, et dont le contour est souligné par des anomalies légères locales, d'une amplitude de quelques mgal. Cette interprétation conduirait à considérer ces granites comme très profondément enracinés, et non comme correspondant seulement à la remontée locale de la limite supérieure d'une « couche granitique » plus ou moins continue. D'autres observations gravimétriques vont d'ailleurs dans le même sens.

Les masses légères profondes, en relation avec les granulites superficielles, seraient donc la cause du relèvement du Berry. Au Nord d'Argenton, dans la région couverte par le Jurassique, une étroite anomalie positive Est-Ouest indique la présence dans le socle de roches lourdes, peu profondes (moins de 6 km en moyenne), dont la nature est inconnue. La limite d'érosion des terrains secondaires nous apparaît, à la lumière de la gravimétrie, comme moins fortuite qu'on n'aurait pu le penser a priori : Elle se place sur une flexure, comprise entre les anomalies lourdes et légères, et que l'ajustement isostatique tend à accentuer; il en a sans doute été de même tout au long du Secondaire, et le rivage des mers du Jurassique n'a jamais dû s'en écarter beaucoup.

HYDROBIOLOGIE. — *Sur quelques propriétés des eaux de ruissellement contribuant au remplissage des mares et étangs.* Note (*) de M. **Marcel Lefèvre** et Mme **Gisèle Farrugia**, présentée par M. Roger Heim.

Les eaux de ruissellement remplissant les étangs se chargent, au passage sur les sols, de substances organiques fort complexes, dont l'action sur la multiplication des Algues est spécifique et au moins aussi importante que celle des sels minéraux.

Ces substances sont, soit favorisantes, soit inhibitrices (parfois même abiotiques), thermolabiles ou thermostables et souvent adsorbables.

Il a déjà été observé (¹) que des eaux de source ou de puits présentent, au moins à certaines époques de l'année, des propriétés soit antibiotiques, soit au contraire favorisantes pour les Algues d'eau douce et que ces propriétés sont spécifiques.

Il a également été démontré que la composition chimique minérale de ces eaux n'intervient pas dans le phénomène, qui est dû à la présence de complexes organiques provenant probablement de substances actives excrétées par les microorganismes du sol, peut-être aussi par les racines des phanérogames.

D'autre part, il a été reconnu que la flore dominante *initiale* d'une collection d'eau naturelle conditionne, au moins en partie, en raison de phénomènes de compatibilité ou d'antagonisme, la succession d'autres flores algales au cours de l'année.

Il y avait donc lieu d'étudier les propriétés des eaux de remplissage de collections d'eau naturelles variées pour déterminer l'influence possible de leur teneur en composés organiques actifs sur la multiplication des Algues et délimiter l'importance de ces composés organiques au point de vue écologique.

Nous avons étudié, à ce propos, deux étangs de type nettement différent : l'étang de Coupe-Gorge (forêt de Rambouillet) et l'étang de la Plaine (près d'Orphin, Seine-et-Oise).

Le premier est rempli uniquement par des eaux de ruissellement sur sols forestiers; le second, surtout par des eaux de ruissellement sur terres labourées, cultivées, ou sur prairies.

Des prélèvements furent effectués près des étangs dans les fossés d'arrivée des eaux de remplissage, et analysés. Les résultats suivants furent obtenus :

	Étang de Coupe-Gorge.	Étang de la Plaine.
pH	5,2	7,2
DH	2,6	12
Mat. org.	4,8	4,3
PO_4	1,2	0,6
NO_3	0,01	3,09
NH_3	0,2	0

	Étang de Coupe-Gorge.	Étang de la Plaine.
Alcal. en CO_3	12	60
Ca	7,3	41,6
Mg	1,9	5,05
Fe	0,1	0,8
Ext. sec (mg/l)	73	297

Ces analyses montrent que, même à l'étang de Coupe-Gorge où la minéralisation des eaux de remplissage est plus faible qu'à La Plaine, cette minéralisation est cependant amplement suffisante pour pourvoir à la multiplication et à la croissance de nombreuses espèces d'Algues. Il a en effet été démontré (*loc. cit.*, p. 44) qu'il suffit de traces des principaux sels minéraux dans de l'eau bidistillée pour obtenir une croissance correcte de nombreuses Algues, au moins pendant quelques jours.

Les eaux de remplissage prélevées furent filtrées et les filtrats inoculés avec

diverses espèces d'Algues : *Cosmarium Lundellii, Closterium acerosum, Pediastrum clathratum* var. *punctulatum, Scenedesmus oahuensis, Phormidium uncinatum, Nitzschia palea*, en provenance de cultures unialgales cloniques.

Nous avons alors constaté que les eaux de remplissage de l'étang de Coupe-Gorge ne permettaient qu'un développement faible ou médiocre des espèces expérimentées. Nous avons même, dans certains cas, observé la destruction complète de l'inoculat (pour *Phormidium uncinatum* par exemple).

Au contraire, les eaux de remplissage de La Plaine permettaient une multiplication assez bonne, bonne ou excellente suivant l'espèce essayée.

Nous avons alors soumis, toujours après filtration, les eaux d'arrivée de ces deux étangs à l'action de charbon activé, parfaitement lavé et à celle de la chaleur (45′ à l'ébullition avec réfrigérant à reflux). Sur ces eaux nous avons réensemencé les mêmes espèces d'Algues.

Nous avons alors observé de profondes modifications de leurs propriétés spécifiques vis-à-vis des Algues. L'eau d'arrivée de l'étang de Coupe-Gorge est améliorée pour certaines espèces après passage sur charbon, et souvent améliorée par l'ébullition prolongée.

En ce qui concerne les eaux de remplissage de La Plaine, le passage sur charbon diminue leur valeur biogénique pour toutes les espèces essayées. L'ébullition, par contre, diminue cette valeur pour certaines espèces seulement, mais l'augmente nettement pour d'autres.

Ces faits montrent que les eaux de ruissellement remplissant les mares et étangs renferment des substances organiques dissoutes, dont l'action sur les Algues, au point de vue écologique, loin d'être négligeable, est peut-être plus importante que celle des substances minérales.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) M. Lefèvre, H. Jakob et M. Nisbet, *Ann. de la Stat. Centr. d'Hydrob. appliquée*, 4, 1952.

PHYSIOPATHOLOGIE. — *Utilisation de produits marqués pour l'étude de la dissémination des poussières dans l'organisme*. Note de MM. **André Collet** et **Marcel Quesson**, présentée par M. Albert Policard.

Pour préciser la dissémination des poussières dans l'organisme, on injecte dans le péritoine ou la trachée d'animaux de laboratoire, de fines particules de verre renfermant de l'oxyde d'iridium. Après un certain temps, les divers organes sont prélevés, incinérés et les cendres passées à la pile. La mesure de la radioactivite des cendres permet d'apprécier la quantité de particules dans les divers organes.

Un problème essentiel posé par l'étude scientifique de la silicose est celui de la dissémination des particules siliceuses introduites dans l'organisme; ces poussières sont en général très fines, de l'ordre du millième de millimètre.

Pour résoudre ce problème, des méthodes particulièrement sensibles sont nécessaires et celles qui ont recours à la radioactivité conviennent particulièrement bien.

La silice s'activant peu à la pile et ayant une période courte, égale à 170 mn, nous avons été amenés à utiliser des particules de verre irridié. L'oxyde d'iridium noir, incorporé au verre, s'active fortement à la pile; l'isotope radioactif formé : l'iridium 192, a une période de 70 jours.

Mode opératoire. — Nous avons injecté à des rats blancs, par voie trachéale ou par voie péritonéale, de la poussière de verre à l'iridium non activé, inférieure à 3 μ et contenant environ 14 % d'iridium. Après six semaines, les animaux ont été sacrifiés.

Les organes prélevés : épiploons, ganglions trachéobronchiques, ganglions abdominaux, foie, rate, rein, cerveau, poumon, ont été incinérés dans des capsules de platine; les cendres placées ensuite dans de petites coupelles de plexiglass ont été activées à Saclay pendant 107 h. Comme le flux de neutrons peut varier légèrement d'un endroit à un autre de la pile, des coupelles témoins renfermant 1 mg de verre ont été irradiées en même temps.

Les mesures n'ont été faites que trois semaines plus tard environ, afin de laisser décroître l'activité de certains constituants normaux des cendres, comme le sodium en particulier, qui s'activent aussi. Ces mesures ont été faites au compteur à scintillations, avec cristal d'iodure de sodium. L'influence de l'autoabsorption était ainsi nettement diminuée.

Résultats. — Les poids de verre en milligrammes ont été déduits de la comparaison entre l'activité des échantillons et l'activité du témoin (1 mg). Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants :

I. *Injection intrapéritonéale de 100 mg de poussières de verre.* — Poids de verre (en mg) retrouvé dans les différents organes :

	Rat		
Organes.	n° 1.	n° 2.	n° 3.
Foie	12,3	16 (*)	4,25
Rate	0,83	1,05	1,07
Rein	$6,4.10^{-3}$	$0,3.10^{-3}$	$5,4.10^{-3}$
Poumon	10,5 »	3,2 »	5,3 »
Cerveau	4,3 »	2,3 »	1,1 »
Ganglions trachéo-bronchiques	4,3	3,7	–
Ganglions abdominaux	–	0,94	–

(*) Ce chiffre a été obtenu par extrapolation en plaçant l'échantillon en dehors du château de plomb Il est un peu surestimé.

II. *Injection intratrachéale de 50 mg de poussières de verre.* — Dans le cas de l'introduction directe des particules dans les poumons, celles-ci y demeurent très abondantes. L'activité des cendres des poumons et des ganglions trachéo

bronchiques est de ce fait trop élevée pour être comptée directement. Nous les avons placées en dehors du château de plomb. Les résultats sont donc un peu surestimés pour les poumons; ils sont plus exacts pour les ganglions trachéo-bronchiques.

Poids de verre (en mg) retrouvé dans les différents organes.

Organes.	Rat n° 1.	Rat n° 2.	Rat n° 3.
Poumon	de l'ordre de 40 mg	40 mg	35 mg
Ganglions trachéo-bronchiques	1,9	1,52	—
Ganglions abdominaux	$1,3.10^{-3}$	$0,3.10^{-3}$	$<0,1.10^{-3}$
Foie	Traces	2 »	0,7 »
Rate	$<0,1.10^{-3}$	0,6 »	0,5 »
Rein	0,7 »	0,6 »	0,45 »
Cerveau	1,4 »	0,6 »	Traces

Conclusions. — Les conclusions à tirer de ces essais sont de deux ordres.

Au point de vue technique, la méthode utilisée est intéressante et peut probablement s'appliquer à d'autres cas où l'on recherche la répartition d'un élément dans le corps. Toutefois, pour une mesure exacte de quantités très faibles, de l'ordre du microgramme, des précautions spéciales doivent être prises. En particulier, il faut choisir des coupelles en matière plastique ou en quartz très pur, s'activant le moins possible. Les essais que nous indiquons sont surtout des essais de mise au point.

Au point de vue biologique, il apparaît que la dissémination est plus forte après injection intrapéritonéale qu'après injection intratrachéale. Avec cette dernière, les particules demeurent pour la plus grande part dans le poumon ou sont éliminées par les voies bronchiques; une faible partie seulement passe dans les autres organes. Des recherches sont actuellement poursuivies pour préciser ces premiers résultats.

A 15 h 40 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 6 février 1956.)

Note présentée le 16 janvier 1956, de M. *Jean Lavoine*, Sur les transformées de Laplace de certaines distributions :

Page 718, 14e, 15e et 16e lignes, *les deux formules doivent être énoncées comme suit :*

$$\mathrm{Pf.}\,\mathrm{Y}(t)\frac{1}{\mathrm{sh}^2 t} \sqsupset p\left[\psi\left(\frac{p}{2}\right)+\gamma+\log 2-1\right]+1,$$

$$\mathrm{Pf.}\,\mathrm{Y}(t)\frac{1}{\sin t} \sqsupset \sum_{j=1}^{\infty}\left[\frac{4j-2}{p^2+(2j-1)^2}-\frac{1}{j}\right]-\log 2$$

$$=-\frac{1}{2}\left[\psi\left(\frac{ip-1}{2}\right)+\psi\left(\frac{-ip-1}{2}\right)\right]-\gamma-\log 2-\frac{2}{p^2+1}.$$

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 AVRIL 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **CLÉMENT BRESSOU**, élu Membre de la Section d'Économie rurale, le 20 février 1956, en remplacement de M. *Maurice Javillier*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences chimiques et naturelles. M. le Président donne lecture du décret en date du 23 mars 1956, par lequel cette élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques et physiques introduit en séance M. **RENÉ DE MALLEMANN**, qui pour la première fois depuis son élection comme Membre non résidant, assistera à la séance; M. le Président l'y invite.

Notice nécrologique sur le Général TILHO,

par M. **DONATIEN COT**.

JEAN TILHO était né à Domme (Dordogne), le 1er mai 1875. Entré à 18 ans à l'École spéciale militaire de Saint-Cyr, il en sortait comme sous-lieutenant d'infanterie de marine en 1895. Durant toute sa vie, il fit preuve d'une véritable passion pour les levés et pour la représentation cartographique de vastes étendues de terrain en des pays inconnus. Il était avant tout un explorateur scientifique versé dans l'astronomie de campagne, en climatologie et en géologie.

Il fut adjoint en 1902, comme capitaine, au Chef de la mission française, mission Moll, qui devait, en liaison avec la mission anglaise Elliot, procéder à la délimitation du Territoire du Niger entre ce fleuve et le lac Tchad. La tâche qui lui était dévolue consistait à effectuer les observations astro-

nomiques destinées à déterminer les positions des points devant servir à encadrer les levés d'itinéraires. Il s'agissait, en effet, d'établir en premier lieu, pour la zone frontière, une carte suffisamment précise pour qu'il fût possible d'y étudier le tracé de la ligne de séparation des possessions françaises et britanniques. Il lui fallut tout d'abord déterminer la différence de longitude entre Cotonou et le point de départ de la frontière sur le Niger, grâce à une ligne télégraphique reliant ces deux postes. La région comprise entre le point de départ et le Tchad fut levée sur une largeur de 30 km et une longueur de 1300 km environ.

Le Capitaine Tilho eut ensuite à établir une carte du lac Tchad, dont l'étendue est voisine de celle de la Corse. A bord du chaland *Benoit-Garnier* commandé par l'Enseigne de vaisseau Audoin, il précisa d'abord les limites de la partie navigable dans le Nord du lac; puis, demeuré seul avec un sergent, il procéda au levé de la rive orientale. Il aurait voulu pousser ses reconnaissances vers l'Est; mais, épuisé par les fièvres, il dut regagner la rive occidentale. Sa carte du lac Tchad était appuyée sur 46 positions astronomiques.

La convention de Londres du 26 mai 1906 ayant défini une nouvelle frontière, le Capitaine Tilho fut désigné comme chef de la mission française chargée de procéder aux opérations d'abornement, de concert avec la mission anglaise du Major R. P. O'Shoe. En plus des opérations d'abornement, il devait effectuer des études géographiques et scientifiques. La mission atteignit le Niger au poste de Carimama en janvier 1907. Elle détermina d'abord, en utilisant le câble sous-marin, la différence de longitude Lagos-Cotonou; puis, à l'aide de la ligne télégraphique aérienne Cotonou-Niger, la différence Cotonou-Carimama. Les travaux de délimitation purent alors commencer dans de bonnes conditions de précision, de concert avec la mission britannique. Vers la fin de 1907, les opérations atteignaient, avec une amplitude de 1200 km, un affluent du lac Tchad, qui constituait la frontière sur une longueur de 270 km. La détermination des points astronomiques jalonnant les méridiens et les parallèles de démarcation à la surface du lac et des îles offrit de grandes difficultés matérielles, mais permit de dresser une nouvelle carte qui mit en évidence les modifications considérables survenues dans la nappe d'eau depuis quatre ans.

Sa tâche principale étant terminée, la mission procéda, durant six mois, à l'exploration des régions situées au Nord-Est du lac et, notamment, du Bahr-el-Gazal jusqu'au Borkou. En plus d'une carte en sept feuilles, appuyée sur un canevas de 300 points astronomiques et comprenant plus de 60 000 km d'itinéraires — de trois volumes de documents scientifiques — d'une grammaire et d'un dictionnaire de la langue haoussa, l'œuvre de la mission Tilho a permis d'amorcer la solution d'une question controversée, sur laquelle nous reviendrons. De nombreuses détermi-

nations hypsométriques avaient pu être faites dans de bonnes conditions, elles fournirent la preuve que ces régions, auxquelles a été donné le nom de « Pays bas du Tchad », se trouvent à une altitude *inférieure* à celle du lac, la différence des cotes décelant une pente descendante vers l'Est et atteignant 80 m à la distance de 500 km. Certains auteurs avaient supposé que cette pente des terres pouvait se continuer jusque dans la vallée du Nil à la faveur d'une dépression entre les massifs élevés du Tibesti et de l'Ennedi. Ce problème devait être élucidé par notre confrère quatre années plus tard.

Après un stage de deux ans à la Section de Géodésie du Service Géographique de l'Armée, le Commandant Tilho repartait en 1912 pour compléter ses explorations.

L'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres lui avait confié la mission de résoudre le problème géographique de la communication hypothétique souterraine des eaux du Tchad avec la vallée du Nil. Pendant un an, ses fonctions au Kanem lui permirent de compléter ses travaux antérieurs. En 1913 et 1914, il prit part, sous les ordres du Colonel Largeau, à une expédition contre les Snoussistes. La forteresse Aïn-Galakka de ces incorrigibles pillards fut enlevée d'assaut après un dur combat. Le Commandant Tilho fut désigné pour assurer la police et la pacification de ces régions désertiques. Il exécuta alors le levé du Borkou, des contreforts Ouest de l'Erdi et du massif de l'Ennedi.

Les déterminations d'altitude lui permirent de donner une réponse *négative* à la question qui lui avait été posée au sujet de l'existence d'une ancienne communication fluviale entre les bassins du Tchad et du Nil.

En 1915, il put procéder à l'exploration du massif du Tibesti, particulièrement difficile en raison de la nature du terrain, de la rareté des pâturages et de l'hostilité des habitants. Au lieu d'une simple arête montagneuse, comme le représentaient les cartes antérieures, le Tibesti forme un vaste plateau triangulaire dominé par de hautes chaînes qui dessinent une sorte d'éventail articulé sur l'Emi-Koussi haut de 3 400 m. Au cours d'un raid de 500 km, M. Tilho réussit à atteindre Bardaï, point terminus de l'itinéraire de Nachtigal, venu de Tripolitaine en 1869. Les observations astronomiques faites en ce point mirent en lumière une inexactitude de 90 km dans la position assignée à cette localité par l'explorateur allemand.

La longitude de Faya, dans le Borkou, à laquelle avaient été rapportées toutes celles du Tibesti et de l'Ennedi, fut déterminée directement en janvier et février 1916 grâce aux signaux horaires de la Tour Eiffel.

Il restait encore à M. Tilho pour achever le programme d'études qu'il s'était fixé, à effectuer la liaison de son réseau avec celui des géodésiens anglais dans le Soudan anglo-égyptien. C'est ce qu'il fit dès qu'il en eut reçu l'autorisation, en atteignant en juillet 1917, El Fasher, capitale du

Darfour, dont la longitude venait d'être fixée par voie télégraphique.

Ayant regagné la France, le Commandant Tilho prit part, comme adjoint au 33e R. I. C., aux opérations militaires sur le front français à partir d'octobre 1917. Il fut nommé après l'armistice, président de la Commission de délimitation Belgique-Allemagne; puis, en 1927, commandant du corps français de Chine jusqu'en 1930. Promu général de brigade en 1932, il fut élevé à la dignité de grand officier dans l'ordre de la Légion d'honneur.

Correspondant de l'Académie des Sciences depuis 1918, il en avait été élu membre en 1932 et membre du Bureau des Longitudes en 1939. Il était membre de l'Académie des Sciences coloniales depuis 1927.

Depuis une dizaine d'années, il s'était consacré à l'étude de la capture du Logone par le bassin du Niger et exerçait avec une haute autorité la présidence de la Commission scientifique du Logone et du Tchad, instituée par le Ministre de la France d'Outremer. Il s'agissait, en premier lieu, de chercher à s'opposer aux pertes de débit qui se produisent, en temps de crue, au détriment des eaux du Logone, lesquelles ont tendance à rejoindre à l'Ouest la Bénoué, affluent du Niger, en territoire britannique. Et l'on sait que le Logone, joint au Chari, est le pourvoyeur principal du Tchad. La solution de ce problème nécessite d'importants travaux de l'Institut Géographique National, des explorations géologiques, des recherches pédologiques, dont le Général Tilho était l'animateur.

Craignant quelque erreur de nivellement dans la zone de capture, il n'hésita pas à y retourner en 1945, accompagné de sa vaillante épouse. Les résultats de cette mission, entreprise sous les auspices de l'Académie, ont été publiés dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1946.

Cette ultime expédition avait malheureusement ébranlé sa santé, déjà bien éprouvée par ses fatigues antérieures et, bien qu'il ait eu la grande satisfaction de voir le Ministre de la France d'Outremer, la Direction des Travaux Publics, l'Office de la Recherche Scientifique du même Département et les Gouverneurs intéressés approuver ses initiatives, il devait nous quitter le 8 avril, après une longue et cruelle maladie.

A Mmes Jean Tilho et Victor Sallenave, aux membres de la famille, nous adressons, au nom de l'Académie, le témoignage de notre sympathie attristée et de nos sentiments profondément émus.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *La fonction minkowskienne complexe uniformisée détermine les intervalles de validité des transformations de la fonction réelle.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy.**

Par les discontinuités de la fonction complexe $x(z, \alpha)$ au franchissement des coupures d'uniformisation, on explique les changements subis par les transformations linéaires de la fonction réelle $x(x, \alpha)$ correspondant à une même substitution du groupe de Schwarz.

Je conserve les définitions et notations de ma dernière Note [1].

I. A tout substitution T, savoir $x'=(px+p')/(qx+q')$ du groupe G de Schwarz $(pq'-qp'=1)$ correspondent dans le champ réel des x une famille de transformations Σ_h, soit $\varkappa(x', \alpha)=\mathrm{A}\varkappa(x, \alpha)+\mathrm{B}$, les coefficients A, B variant aux points λ/μ, réduites du développement canonique *supérieur* complet (D) de $-q'/q$ (AM. II, p. 955-971), et restant constants autour de tout autre point. Nous admettons que :

1° Si z_0 et $z'_0=\mathrm{T}(z_0)$ sont étrangers à Ω, $\varkappa(z', \alpha)=\mathrm{A}\varkappa(z, \alpha)+\mathrm{B}$, A et B étant invariables autour de z_0 et le restant aussi longtemps que z et z' partant respectivement de z_0 et z'_0, varient conjointement sans franchir Ω ni l'un ni l'autre.

2° Si z variant dans $\Pi-\Omega$ tend vers x réel, et si $\varkappa(z, \alpha)$ tend vers une limite unique, celle-ci est identique à $\varkappa(x, \alpha)$. En sorte que les transformations de $\varkappa(z, \alpha)$ ont les mêmes coefficients pour z complexe et z réel.

Nous constaterons que $\Pi-\Omega$ se décompose en zones Z telles que, d'une part, si z décrit Z, $\mathrm{Z}'=\mathrm{T}(\mathrm{Z})$ est étranger à Ω, en sorte que les coefficients A et B sont constants dans Z ; d'autre part, si ζ complexe est un point frontière de Z étranger à Ω, $\zeta'=\mathrm{T}(\zeta)$ est sur Ω. Dès lors $\varkappa(z', \alpha)$ subissant une discontinuité au point ζ', les coefficients A, B sont eux aussi discontinus au point ζ; Z accru de sa frontière extérieure complexe n'est contenu dans aucune région où A et B soient constants. Enfin les frontières extérieures des régions Z sont constituées par des arcs empruntés aux $\Lambda(\lambda/\mu)$ et par des intervalles $\beta(\mathrm{Z})$ de l'axe réel, qui sont les intervalles de validité majeure propres aux diverses transformations Σ_h.

I.1. Soit r/s une fraction réelle, avec $s\geq 1$. Si $\mathrm{T}(r/s)=\zeta/\eta$, à quelle condition la coupure $\mathrm{L}(r/s)$ se change-t-elle par T en $\mathrm{L}(\zeta/\eta)$? Il faut et il suffit pour cela que $\mathrm{T}[\mathrm{S}(r/s)]=\mathrm{S}[\mathrm{T}(r/s)]=\mathrm{S}(\zeta/\eta)$.

$$\frac{\zeta}{\eta}=\mathrm{T}\left(\frac{r}{s}\right)=\frac{pr+p's}{qr+q's};\quad \mathrm{S}\left(\frac{r}{s}\right)=\frac{rx-r_1}{sx-s_1},\quad \mathrm{T}\left[\mathrm{S}\left(\frac{r}{s}\right)\right]=\frac{(pr+p's)x-(pr_1+p's_1)}{(qr+q's)x-(qr_1+q's_1)}.$$

Cette substitution sera $\mathrm{S}(\zeta/\eta)$ moyennant : $0\leq(qr_1+q's_1)/(qr+q's)<1$; $r_0/s_0+q'/q$, $r/s+q'/q$, $r_1/s_1+q'/q$ doivent être de même signe, le dernier toutefois pouvant être nul. Ces conditions signifient que r/s n'est pas une réduite de (D), r/s pouvant être une réduite du développement canonique complet *inférieur* de $-q'/q$); r/s étant différent des λ/μ, $\mathrm{L}(r/s$, est changé par T en $\mathrm{L}(\zeta/\eta)$; donc si z évite $\mathrm{L}(r/s)$, z' évite $\mathrm{L}(\zeta/\eta)$. Les coefficients A, B sont les mêmes des deux côtés de la coupure $\mathrm{L}(r/s)$.

I.2. Soient λ/μ et λ'/μ' deux réduites numériquement consécutives de (D), avec $0\leq\mu'\leq\mu$. Respectivement $\mathrm{U}_0(\lambda/\mu)$ si $\lambda'/\mu'<\lambda/\mu\,(1\leq\mu')$ ou $\mathrm{U}_1(\lambda/\mu)$ si $\lambda'/\mu'>\lambda/\mu\,(\mu'<\mu)$ sont *a priori* dans une même région Z. Nous montrerons que ce sont des régions Z, parce que l'accès de $\mathrm{U}_0(\lambda/\mu)$ [le seuil de $\mathrm{A}(\lambda/\mu)$], ou les accès de $\mathrm{U}_1(\lambda/\mu)$ sont changés par T en arcs de Ω.

Il nous suffira de prouver que si λ/μ est une réduite de (D), $\mathrm{T}[\sigma(\lambda/\mu)]$ est

un arc de Ω. Rappelons que, ρ étant (i, θ) et $\delta = -1/\rho = (\theta - 1, i)$: $\sigma(\lambda/\mu) = (\lambda\rho - \lambda_1)/(\mu\rho - \mu_1) = [\lambda(\rho - 1) + \lambda_0]/[\mu(\rho - 1) + \mu_0]$.

λ/μ étant médiante de λ_0/μ_0 et de λ_1/μ_1, $\lambda_0/\mu_0 \leqq -q'/q < \lambda_1/\mu_1$. D'après $\mu_1 < \mu$, $-q'/q = \lambda_1/\mu_1$ est impossible, sinon λ/μ serait une réduite propre au développement complet inférieur de $-q'/q$; $\lambda/\mu = -q'/q$ n'est pas à considérer; A, B ne peuvent être constants au point $-q'/q$, puisque $\varkappa(-q'/q, \alpha)$ est fini et $x' = \mathrm{T}(-q'/q)$ est infini.

1° Supposons d'abord $\lambda_0/\mu_0 \leqq -q'/q < \lambda/\mu$; $e \geqq 1$ et $f \geqq 0$ étant entiers, $-q' = \lambda_0 e + \lambda f$, $q = \mu_0 e + \mu f$, donc $q\lambda + q'\mu = e$, $q\lambda_0 + q'\mu_0 = -f$.

Si $f \geqq 1$, f/e est médiante de f_0/e_0 et de $f_1/e_1 (1 \leqq f_0 < f,\ 0 \leqq f_1 < f)$. Si $f = 0$, $e = 1$, $q' = -\lambda_0$, $q = \mu_0$: conventionnellement $e_0 = 0$, $f_0 = 1$, e_1/f_1 n'existant pas. D'après $ef_0 - fe_0 = 1$ et $pq' - qp' = 1$:

$$p\lambda_0 + p'\mu_0 = -f_0 - af, \qquad p\lambda + p'\mu = e_0 + ae \quad (a \text{ entier}); \qquad \frac{\zeta}{\eta} = \mathrm{T}\left(\frac{\lambda}{\mu}\right) = \left(\frac{e_0}{e}\right) + a.$$

Formons $\mathrm{S}(\zeta/\eta) = \mathrm{S}(e_0/e) + a = (e_0 x - e'_0)/(ex - e') + a$, si, avec $0 \leqq e' < e$, $e_0 e' - ee'_0 = -1 = e_0 f - ef_0$. Donc $f = be + e'$ avec $b \geqq 0$ et $f_0 = be_0 + e'_0$ (pour $f = 0$: $b = e' = 0$ et $e'_0 = 1$);

$$\mathrm{T}\left[\sigma\left(\frac{\lambda}{\mu}\right)\right] = \frac{e_0(\rho - b - 1) - e'_0}{e(\rho - b - 1) - e'} + a = \mathrm{S}\left(\frac{\zeta}{\eta}, \rho - b - 1\right).$$

Même pour $b = 0$, $\rho - b - 1$, segment $(-b - 1 + i, -b - 1 + \theta)$, est sur Δ; $\mathrm{T}[\sigma(\lambda/\mu)]$ est sur $\mathrm{L}(\zeta/\eta)$ donc dans Ω.

Notons $-q'/q = [(\lambda_0 + \lambda b)e + e'\lambda)]/[(\mu_0 + \mu b)e + e'\mu]$, et pour $f \geqq 1$:

$$\frac{\lambda_0}{\mu_0} < \frac{\lambda_0 + \lambda}{\mu_0 + \mu} < \ldots < \frac{\lambda_0 + h\lambda}{\mu_0 + h\mu} < \ldots < \frac{\lambda_0 + b\lambda}{\mu_0 + b\mu} < \frac{-q'}{q} < \frac{\lambda_0 + (b+1)\lambda}{\mu_0 + (b+1)\mu} = \frac{l}{m} < \frac{\lambda}{\mu}.$$

Toutes ces fractions sont des réduites de (D); l/m est la plus grande réduite inférieure à λ/μ (*fig.* 1).

Les figures 1 et 2 sont schématiques. Les segments de droite remplacent des arcs de cercle orthogonaux à l'axe réel. Tous les angles valent en fait $2\pi/3$.

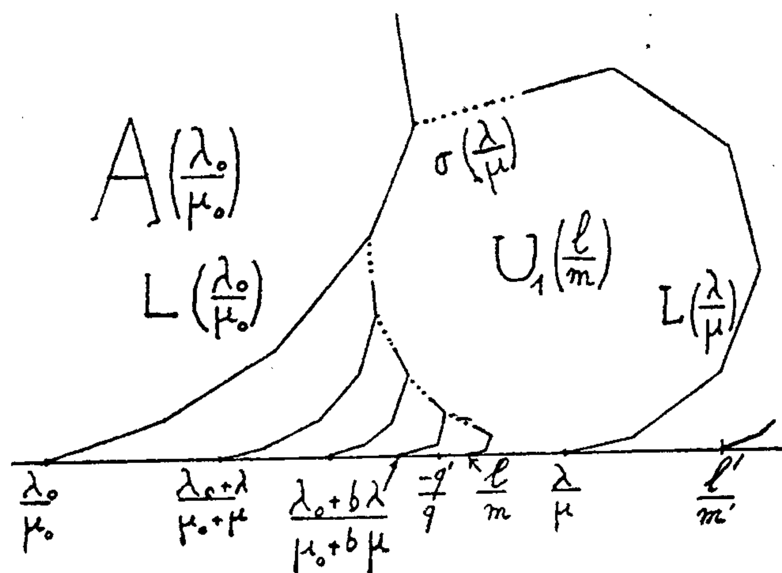


Fig. 1.

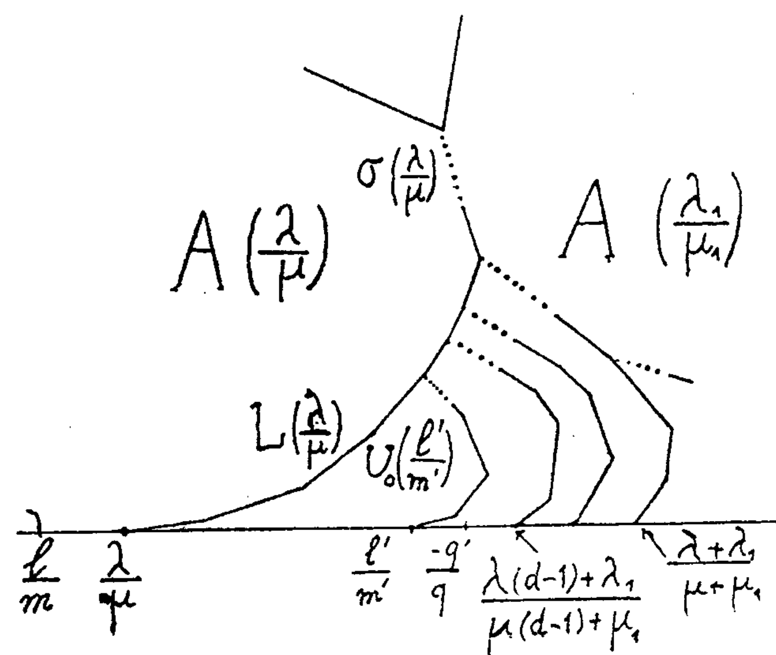


Fig. 2.

2° Supposons $\lambda/\mu < -q'/q < \lambda_1/\mu_1$; $k \geqq 1$ et $j \geqq 1$ étant entiers : $-q' = j\lambda_1 + k\lambda$, $q = j\mu_1 + k\mu$ ou $q\lambda + q'\mu = -j$, $q\lambda_1 + q'\mu_1 = k$; j/k étant médiante de j_0/k_0 $(1 \leqq k_0 \leqq k)$ et de j_1/k_1 $(0 \leqq k_1 < k)$, avec $j_1 k - jk_1 = pq' - qp' = 1$:

$$p\lambda_1 + p'\mu_1 = k_1 + ck, \qquad p\lambda + p'\mu = -j_1 - cj; \qquad \frac{\zeta}{\eta} = \mathrm{T}\left(\frac{\lambda}{\mu}\right) = \frac{j_1}{j} + c \qquad (c \text{ entier}).$$

$\mathrm{S}(\zeta/\eta) = (j_1 x - j'_1)/(jx - j') + c$ si $j_1 j' - jj'_1 = -j_1 k + jk_1 = -1$, avec $0 \leqq j' < j$. Donc $k = dj - j'$, avec $d \geqq 1$ et $k_1 = dj_1 - j'_1$. D'après $\sigma(\lambda/\mu) = (\lambda\rho - \lambda_1)/(\mu\rho - \mu_1)$, $\mathrm{T}[\sigma(\lambda/\mu)] = [j_1(\rho + d) - j'_1]/[j(\rho + d) - j'] + c = \mathrm{S}(\zeta/\eta,\ d + \rho)$. Or $d + \rho = (d + i,\ d + \theta)$; $\mathrm{S}(\zeta/\eta, d + \rho)$ est : pour $d = 1$, sur $\mathrm{L}(\zeta_0/\eta_0)$; et pour $d \geqq 2$, c'est, sur $\mathrm{L}'(\zeta/\eta)$, le segment $l[(\zeta\overline{d - 1} + \zeta_0)/\ldots]$, donc encore un arc de Ω.

Notons $-q'/q = [j(\lambda_1 + \lambda d) - \lambda j']/[j(\mu_1 + \mu d) - j'\mu]$ et

$$\frac{\lambda}{\mu} < \frac{\lambda d + \lambda_1}{\mu d + \mu_1} = \frac{l'}{m'} < \frac{-q'}{q} < \frac{\lambda(d-1) + \lambda_1}{\mu(d-1) + \mu_1} < \ldots < \frac{\lambda h + \lambda_1}{\mu h + \mu_1} < \ldots < \frac{\lambda_1}{\mu_1},$$

toutes ces fractions étant des réduites de (D) et l'/m' étant la plus petite réduite surpassant λ/μ (*fig.* 2).

I.3. Le bord interne [intérieur à $\mathrm{A}(\lambda/\mu)$] de $\mathrm{L}(\lambda/\mu)$ est en totalité dans une même région Z; $\mathrm{L}(\lambda/\mu)$ est joint à $\sigma(\lambda/\mu)$ et, par son bord externe, aux $\sigma[(\lambda m + \lambda_1)/\ldots]$.

Si $\lambda_0/\mu_0 < -q'/q < \lambda/\mu$, il n'y a pas de réduite $(\lambda m + \lambda_1/\ldots)$ intermédiaire entre λ/μ et λ_1/μ_1. Donc le bord externe de $\mathrm{L}(\lambda/\mu)$ est dans une région Z; en tournant autour de $\mathrm{L}(\lambda/\mu)$, on trouve pour les coefficients A, B un seul changement, sur $\sigma(\lambda/\mu)$.

Si $\lambda/\mu < -q'/q < \lambda_1/\mu_1$, les coefficients changent également quand on franchit les seuils pour $m = 1, 2\ldots, d$. Mais le produit de ces changements successifs est un changement. Pour qu'il en fût autrement, il faudrait que la transformation de $\varkappa(x, \alpha)$ correspondant à la rotation de $-\pi$ autour de $u(\lambda/\mu)$ (homologue de i) suivie des transformations correspondant à un nombre fini de rotations de $-2\pi/3$ autour des $v[(\lambda m + \lambda_1)/\ldots]$ (homologues de θ) donnent l'identité. Pour qu'il en fût ainsi, on devrait d'abord avoir l'identité des points doubles finis des transformations correspondant aux points critiques i et θ. Ces points sont $\alpha^2/(\alpha^2 + \alpha - 1)$ pour la première, $\alpha/(2\alpha - 1)$ pour la seconde. Leur égalité exige $\alpha = 0$ ou $\alpha = 1$, cas exclus. Donc tout point λ/μ est séparateur pour les transformations de $\varkappa(x, \alpha)$ dans le champ réel.

En conséquence, si $\mu' < \mu$ et si λ'/μ' et λ/μ sont deux réduites consécutives de (D); pour $\lambda/\mu > \lambda'/\mu'$, $\mathrm{U}_1(l/m)$, et pour $\lambda/\mu < \lambda'/\mu'$, $\mathrm{U}_0(l'/m')$ sont des régions Z.

II. Étudions la substitution $\mathrm{T} \equiv \mathrm{S}(0/1)$, soit $x' = -1/x$. Elle est involutive. $\mathrm{U}_1(1/1)$ et $\mathrm{U}_0(0/1)$, échangés par S sont deux régions à la fois Z et Z', se raccordant par $\sigma(0/1) = \delta$. La frontière de $\mathrm{U}_1(1/1)$ est $\Delta + \rho + \sigma(1/1) + \mathrm{L}(1/1)$.

Celle de $U_0(0/1)$ est $\Lambda(0/1)$ jusqu'au point $-1+\theta$, suivie de $L(1/1)$ de ce dernier point jusqu'à $-1/1$, dans le sens rétrograde par rapport à $\Lambda(-1/1)$. Les formules de transformation $\varkappa(-1/x, \alpha) = A\varkappa(x, \alpha) + B$ changent et s'échangent quand x traverse δ. Supposons $x \in U_1(1/1)$ et $x' = -1/x \in U_0(0/1)$. Si $\varkappa(x, \alpha)$ est supposé analytique, uniforme et donné sur δ, la formule nous donne $\varkappa(x', \alpha)$ sur le bord inférieur de ρ, la formule inverse (x et $-1/x$ échangés) sur le bord supérieur de ρ; x sera donc analytique et uniforme sur chacun de ses bords séparément. Par l'identité universelle $\varkappa(x+1, \alpha) = \alpha\,\varkappa(x, \alpha)$, $\varkappa$ est analytique et uniforme sur les deux bords de $\Lambda(1/0)$, sauf aux points $n+i$, $n+\theta$, avec confusion sur les arcs $(n+\theta-1, n+i)$ (n entier quelconque).

II.1. $S(0/1)$ applique les arcs $(i, +\infty+i)$ et $(-\infty+i, i)$ de $\Lambda(1/0)$ respectivement sur l'arc direct $(i, 0)$ de $\Lambda(0/1)$ et sur $L(0, 1)$ (0 à i).

En faisant soit $x\infty$ et $x' = 0$, soit $x = m$ entier $\geqq 1$, on trouve $A = (1-\alpha)\alpha^{-2}$, $B = 1$. Si $\varkappa(x, \alpha)$ est supposé continu et fini au point i, on trouve

$$\varkappa(i, \alpha) = \frac{\alpha^2}{\alpha^2+\alpha-1}.$$

z étant un point de $\Pi - \Omega$, soit b_0 entier tel que $b_0 + z \in U_1(1/1)$. Désignons par $\Sigma_n (n \geqq 0)$ une suite d'entiers $b_p (0 \leqq p \leqq n)$, avec $b_p = c_p + 2$ et $c_p \geqq 0$ pour $p \geqq 1$. Nous écrirons $z_n = \{z, \Sigma_n\} = \{z, b_0, b_1, \ldots, b_n\} = -1/(b_n + z_{n-1})$, et $z_0 = -1/(b_0+z)$, donc $\varkappa(z_0, \alpha) = (1-\alpha)\alpha^{c_0}\varkappa(z, \alpha) + 1$.

Si $z_{n-1} \in U_0(0/1)$, $b_n + z_{n-1} \in U_1(1/1)$ et $z_n \in U_0(0/1)$. Posant $s_m = \sum_0^m c_p$.

On trouve $\varkappa(z_n, \alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^{s_n}\left[\varkappa(z, \alpha) + \sum_0^n (1-\alpha)^{-p}\alpha^{-s_p}\right]$.

II.2. $\upsilon = i + 0.e^{i\varphi}$ et $\nu = \theta + 0.e^{i\psi}$ étant des points infiniment voisins de i et de θ, posons $\upsilon = \upsilon'$ si $0 < \varphi < \pi$ et $\upsilon = \sigma''$ si $\pi < \varphi < 2\pi$; $\nu = \nu'$ si $-\pi/2 < \psi < 5\pi/6$ [$-1/\nu' = \nu' - 1$, d'où $\varkappa(\nu', \alpha) = \alpha/(2\alpha - 1)$] et $\nu = \nu''$ si $5\pi/6 < \psi < 3\pi/2$. Enfin w sera soit υ, soit ν; w' sera υ' ou ν', etc. Nous aurons les valeurs de $\varkappa$ aux points critiques, et de part et d'autre des coupures [sans cette distinction aux points $(pi - p_1)/(qi - q_1)$], en faisant d'abord $w_0 = -1/(b_0 + w)$ avec $w = \upsilon'$ ou ν'; mais si $w' = \nu'$, et si $b_0 \leqq -1$, nous supposons $\pi/6 < \psi < 5\pi/6$; w_0 sera w'_0 si $b_0 \geqq 0$ et w''_0 si $b_0 \leqq -1$; w'_0 et w''_0 donneront naissance aux $w_n = \{w_0, b_1, \ldots, b_n\}$ qui seront w'_n ou w''_n selon que $w_0 = w'_0$ ou w''_0.

Pour $\upsilon_n = \{\upsilon'_n, \Sigma_n\}$, $\varkappa(\upsilon_n, \alpha) = (1-\alpha)^n\alpha^{s_n}\left[\alpha^2/(\alpha^2+\alpha-1) + \sum_0^n (1-\alpha)^{-p}\alpha^{-s_p}\right]$. Avec $b_0 = 0$, on a les $\varkappa[(pi-p)/(qi-q_1), \alpha]$. Pour $\nu_n = \{\nu'_n, \Sigma_n\}$, $\varkappa(\nu_n, \alpha) = (1-\alpha)^n\alpha^{s_n}\left[\alpha/(2\alpha-1) + \sum_0^n (1-\alpha)^{-p}\alpha^{-s_p}\right]$. Les r/s vérifiant $-1 < r/s \leqq 0$: 1° Pour $b_0 \geqq 0$, $\upsilon_n = \upsilon'_n$ et $\nu_n = \nu'_n$ sont situés sur $\Sigma g(r/s) + \Sigma L'(r/s)$, respectivement du côté intérieur à $\Lambda(r/s) \in U_0(0/1)$; 2° si $b_0 \leqq -1$, $\upsilon_n = \upsilon''_n$

et $\nu_n = \nu''_n$ sont situés sur $L(r/s)$ et toujours du côté intérieur à $A(r/s)$.

Pour $b_0 = c_1 = \ldots = c_n = 0$, les points υ'_n et ν'_n sont, pour $n \geqq 1$, sur $L(-1/1)$, mais sur le bord extérieur à $A(-1/1)$. Pour $b_0 = -n \leqq -1$, υ''_n et ν''_n sont sur $L(0/1)$, mais sur le bord intérieur à $A(0/1)$. En tant que points géométriques, $\upsilon''_0 = \upsilon'_n + 1$, $\nu''_0 = \nu'_n + 1$. Mais $\upsilon'_n + 1$, $\nu'_n + 1$ sont sur le bord extérieur de $L(0/1)$, dans $U_0(1/1)$. On peut se rendre compte de la discontinuité de part et d'autre de la coupure $L(0/1)$: $\varkappa(\upsilon'_n + 1, \alpha) = (1-\alpha)^{n+2}(1+\alpha)(\alpha^2+\alpha-1)^{-1}$; $\varkappa(\upsilon''_0, \alpha) = (1-\alpha)\alpha^{-n}(\alpha^2+\alpha-1)^{-1}+1$; $\varkappa(\nu'_n+1, \alpha) = (1-\alpha)^{n+2}/(2\alpha-1)+1$; $\varkappa(\nu''_0, \alpha) = (1-\alpha)\alpha^{-n-1}/(2\alpha-1)+1$.

Si l'on admet que dans le demi-plan supérieur, la fonction $\varkappa(x, \alpha)$ uniformisée par le système de coupures Ω est déterminée aux points critiques, les valeurs de $\varkappa(x, \alpha)$ en ces points sont réelles et rationnelles en α.

III. L'expression analytique de $\varkappa(z, \alpha)$ dans le plan complexe s'obtient ainsi. Soit $z = \omega_1(t)$ la transformation conforme appliquant le triangle $\Gamma(1/0, -1+\theta, i)$ des z sur le demi-plan supérieur des t, avec $\infty = \omega_1(0)$, $-1+\theta = \omega_1(1)$, $i = \omega_1(\infty)$. Entre $\omega_1(t)$ et la fonction modulaire $\omega(t)$ existe la relation $(4\omega^2 - \omega + 1)^3\omega_1 = 27\omega^2(\omega-1)^2$. Soit dans Γ, $z_0 = \omega_1(t_0)$, et z_1, z_2, z_3 [tous $= \omega_1(\bar{t}_0)$] les symétriques de z_0 par rapport aux côtés $(\infty, -1+\theta)$, $(-1+\theta, i)$, (i, ∞) de Γ. Les trajets $z_1z_0z_3$, $z_3z_0z_2$, $z_2z_0z_1$ $(= z_2z_0z_3 + z_3z_0z_1)$, homologues des rotations autour de 0, ∞, 1 de t allant dans le sens direct de $\bar{t}_0$ à t_0, donne pour z les substitutions $z' = z+1$, $z' = -1/z$ [$z \in U_1(1/1)$, $z' \in U(0/1)$], et $z' = -1-1/z$ [$z \in U_0(0/1)$, $-1/z \in U_1(1/1)$]; enfin, pour $\varkappa(z, \alpha)$ les transformations $\alpha\varkappa$, $(1-\alpha)\alpha^{-2}\varkappa+1$, $\alpha/(1-\alpha)(\varkappa-1)$.

Si $y(t) = \varkappa(x, \alpha)$, y''/y' est uniforme en t. Posons

$$Y = h\int_0^t t^a(1-t)^b\,(\overline{a+bt}-a)^{-2}\,dt.$$

Nous faisons

$$a = \frac{1}{2i\pi}\log\alpha\,; \qquad b = \frac{1}{2i\pi}\log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right];$$

$d = [\log(1/\alpha)]/[2\log(1/\alpha) - \log 1/(1-\alpha)]$ est pour $Y(t)$ un pôle simple, réel. t étant d'abord dans le demi-plan supérieur, nous intégrons suivant le chemin rectiligne $(0, t)$; h est déterminé par la condition $Y(1) = \alpha/(2\alpha-1)$; Pour $0 < \alpha < 1/2 : 1/2 < d < 1$; pour $1/2 < \alpha < \delta = (-1+\sqrt{5})/2 : 1 < d < \infty$; pour $\delta < \alpha < 1 : -\infty < d < 0$; $\varkappa(-1+\theta, 1/2)$ et $\varkappa(i, \delta)$ sont infinis, ce qui s'accorde avec les valeurs correspondantes de d. Pour $\delta < \alpha < 1$, $\varkappa(x, \alpha)$ possède un pôle sur l'arc $(-1+\theta, i)$. Il faudra isoler ces pôles par un petit cercle, que l'on retranchera, avec tous ses transformés, de Π. La fonction $\varkappa(x, \alpha)$ la plus générale sera :

$$\varkappa(x, \alpha) = y(t) = Y(t) + t^a(1-t)^b\,P(t),$$

la fonction $P(t)$ étant uniforme quelconque (ou uniformisée?), dans le plan des t.

Je laisse au lecteur le soin d'étudier suivant quelles règles doivent être associées les rotations de t autour des points 0, 1, ∞ pour que z ne franchisse pas les coupures Ω. Autour de 0, les rotations sont admises sans limitation dans l'un et l'autre sens.

L'étude poursuivie dans cette Note et dans la précédente, et dont je possédais (aux dernières précisions près) les résultats depuis une vingtaine d'années, est un exemple soumis aux algébristes. A tout polygone générateur d'un groupe fuchsien dont les angles sont des parties aliquotes de 2π, l'un (au moins) d'entre eux étant nul (sommet réel) il correspond une approximation des nombres réels x, définie par la chaîne des polygones tendant vers x. Les coefficients du groupe sont algébriques, s'il en est ainsi des sommets du polygone, et ils appartiennent au même corps que ceux-ci. Relativement à ces approximations, la théorie particulière à la fonction minkowskienne $\chi(x, \alpha)$ trouvera des analogues.

(*) Séance du 4 avril 1956.
(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1817.

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie du Jabalcon (Province de Grenade, Espagne).* Note de MM. **Paul Fallot** et **Luis Solé Sabaris**.

Les avancées septentrionales de la Sierra de Baza sont séparées du revers méridional des chaînes prébétiques par un puissant remblaiement de formations récentes, large de plus de 20 km.

Nous y avons identifié, dans la région de Baza, le Vindobonien à microfaunes ainsi que le Pliocène à Pulmonés et, dans ses termes supérieurs, vers Cortes-de-Baza, le Quaternaire ancien à *Elephas meridionalis* (1).

Ces dépôts comportent, vers le centre du bassin, d'importants horizons détritiques dans lesquels sont encastrés les Rios Zujar et Guadalentin, dont le confluent est à une cote à peine supérieure à 600 m. Leur surface forme une plaine à l'altitude de 900 à 950 m, et rien à distance n'y laisse supposer la profonde coupure de ces rivières.

Mais une montagne isolée et escarpée se dresse au Sud de Zujar, environ 5 km au Nord du front bétique de la Sierra de Baza et émerge du Quaternaire comme une île. C'est le massif du Jabalcon (1494 m), dessinant en plan une ellipse dont le grand axe Sud-Sud-Ouest-Nord-Nord-Est mesure 5 km et le petit axe 3 km.

Il fut attribué par M. Blumenthal (2) au Subbétique et interprété comme un synclinal déversé de Lias. Herman Jansen (3) en donne une esquisse sans commentaire, où apparaît sur les calcaires compacts constituant l'essentiel de la montagne un étroit synclinal de calcaires siliceux axé

Sud-Nord. Les deux auteurs rapportent au Lias les calcaires de l'ensemble du massif, sans d'ailleurs y avoir trouvé de fossiles.

Nous avons tenté de compléter ces maigres données.

Le Jabalcon comporte un anticlinal très peu accentué, axé Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est, coupé de deux failles principales orientées à peu près Est-Ouest. La plus méridionale, subverticale, isole au Sud du sommet principal, l'éperon de l'ermitage de la Virgen de la Cabeza (1489 m); 1 km au Nord du point culminant coté 1494 m, un pli-faille à regard Nord provoque un second col, isolant à son tour le vaste épaulement de l'Almendrillos (1400 m) qui, affecté d'un petit anticlinal, domine les Bains de Zujar. Au col, et plus à l'Ouest, le pli-faille donne lieu à un faible chevauchement des calcaires massifs sur une série plus litée attribuable au Lias moyen ou supérieur, mais où nous n'avons pas trouvé de fossiles.

Grâce à ces failles et surtout à d'autres cassures de moindre ampleur affectant la partie sud du massif, sont conservés divers horizons, insoupçonnés jusqu'ici, qui nous permettent de préciser la constitution stratigraphique du massif comme suit :

Des dolomies sombres affleurent sous les éboulis, au bas du versant nord-ouest de la montagne. Elles peuvent, par leur faciès, être rapportées à la base du Lias.

Les calcaires gris qui leur font suite sur environ 200 à 250 m et constituent l'essentiel du Jabalcon sont attribuables au Lias inférieur et à la base du Lias moyen. Ils passent vers le haut à des calcaires gris plus lités, peu épais, à débris d'Ammonites indéterminables, mais qui par leur aspect évoqueraient encore le Lias moyen et peut-être le Lias supérieur. Des calcaires à Entroques s'intercalent sporadiquement vers le sommet de cette série, sans y former d'horizon défini.

Les calcaires siliceux stériles notés par Jansen viennent ensuite et forment l'arête sommitale, cote 1494. Puissants d'une vingtaine de mètres, ils paraissent n'exister qu'au Nord de la faille de la Virgen. Ils supportent des calcaires roses ou rouges, en dalles, pendant à l'Est, et qui rappellent le Tithonique, mais dont les restes d'Ammonites sont indéterminables.

Au Sud de la faille de la Virgen de la Cabeza, aucun horizon définissable n'est apparu dans les calcaires eux-mêmes. Immédiatement au-dessus de ceux-ci, et sans intercalation siliceuse, nous avons découvert quelques placages de calcaires lités roses déterminant dans la rocaille une surface qui fut jadis cultivée. Nous y avons recueilli *Thysanolitoceras sutile*, *Phylloceras* cf. *semisulcatum*, *Haploceras* cf. *carachteis*, *Perisphinctes transitorius*, *Micracanthoceras* gr. de *microcanthus*, *Lamellaptychus beyrichi*, *Aptychus latus* qui indiquent le Tithonique.

Les lames minces étudiées par M. Durand Delga confirment cette attribution et la précisent. *Calpionella alpina*, *Tintinopsella* cf. *carpathica*,

Stenosemellopsis cf. *hispanica*, auxquelles s'ajoutent *Saccocoma* et *Globochæte alpina*, pourraient dater soit le Tithonique supérieur soit le Berriasien; mais l'attribution à ce dernier étage est exclue par les espèces de Céphalopodes indiquées. Il s'agit donc de Tithonique. Quant au Néocomien, il n'a pas été identifié ici.

Trois cents mètres au Sud-Ouest de ce gisement, les calcaires du Lias, coupés par une faille Est-Ouest à regard Sud, dominent une petite vire où des couches plus tendres pendent de 75° au Nord. Superposées au Lias d'un éperon de cote 1200, elles ont fourni des données imprévues. La coupe en est, du Sud au Nord :

1. Calcaire du Lias de la croupe 1200.
2. Calcaires roussâtres à grain fin, à débris d'Entroques. Épaisseur variant de... 1 à 20 m
3. Marno-calcaires rouge-sombre, à Globigérines et squelettes de *Globotruncana*. 2 m
4. Calcaire clair un peu argileux à Radiolaires et *Nannoconus*, suivi de marnes claires renfermant la même faune, puis d'un horizon plus calcaire, ferrugineux à débris d'Échinodermes et Foraminifères voisins des *Spiroloculina*. Les bancs de cet ensemble sont à rapporter au Néocomien. Ils ne totalisent que........ 8-10 m
5. Calcaires roses de faciès tithonique, à *Haploceras* sp. Ce dernier niveau est tronqué par la faille qui le met en contact avec la falaise de Lias.

La succession de ces couches, légèrement renversées, implique sans doute une faille entre les couches 1 et 2, ou 2 et 3.

Si le massif du Jabalcon n'a fourni au Nord de la Virgen de la Cabeza aucun repère stratigraphique précis, nous trouvons donc, au Sud de cet accident, une série pélagique sous des faciès assimilables à ceux du Subbétique, tant au Tithonique qu'au Néocomien.

Le Crétacé supérieur ne présente pas exactement le type des « Couches rouges », connues aussi bien 40 km à l'Ouest dans la Sierra Arana que 60 km au Nord-Est dans la Sierra de Maria et vers Velez-Rubio. Au lieu de ces sédiments pélagiques très homogènes, l'on observe au Jabalcon, dans une pâte fine rappelant celle des « Couches rouges », des grains de quartz assez gros, un peu de glauconie et des débris d'Échinodermes accompagnés de prismes d'Inocérames. C'est là un micro-faciès commun dans le Sénonien de Petite-Kabylie, selon M. Durand Delga, mais qui n'a pas encore été signalé en Andalousie, encore qu'il ne soit pas franchement différent de celui du Subbétique.

Malgré que les données résumées ci-dessus soient encore incomplètes, elles suffisent à confirmer par des arguments stratigraphiques précis, l'appartenance du Jabalcon au Subbétique. Toutefois il s'y observe des nuances, et la succession n'y est pas identique à celle qui, typiquement continue et généralement bathyale, caractérise ailleurs cette grande unité paléogéographique et structurale : on n'y a différencié, en effet, ni le

Dogger, ni le Malm inférieur ou moyen, et l'ensemble des couches tithoniques et crétacées y revêt une extraordinaire minceur, sans qu'apparaisse d'ailleurs aucun indice d'émersion ou de transgression.

Telle quelle, cette série est en revanche totalement différente de celle de la Sierra de Baza, où les nappes ne comportent que du Trias alpin et des schistes cristallins, et où nous n'avons jamais trouvé trace des horizons révélés ici.

Si cette opposition est conforme à celle qui existe partout entre unités alpujarrides et unités subbétiques — ce qui oblige à admettre qu'elles ont été rapprochées mécaniquement — rien, dans la structure du Jabalcon, ne permet de préjuger de leurs rapports exacts. M. Blumenthal y voyait un synclinal déversé au Nord, et sous lequel serait inséré le Bétique de Malaga. En fait, il s'agit d'une grande masse calcaire, plus gauchie que plissée, d'allure tranquille, et qui ne porte pas de dislocations importantes. Le seul accident notable est le pli-faille passant au Sud de l'Almendrillos : tout au plus révèle-t-il une poussée relative dirigée vers le Nord.

Et rien, en dehors de vues théoriques, ne permet de préjuger de ce qui se passe sous le Quaternaire qui, large de 5 km, règne entre cette petite montagne isolée et les avancées du front bétique.

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1717 et 231, 1950, p. 504.

(2) *Geologische Rundschau*, 1933, 24, p. 170-187, Prof. 6, p. 177.

(3) *De Geologie van de Sierra de Baza en van aangrenzende Gebieden de Sierra Nevada en Sierra de los Filabres* (*Acad. Proefschr. Amsterdam*, 1936, p. 1-99).

CYTOLOGIE. — *Évolution de l'ultrastructure mitochondriale au cours de la formation du segment intermédiaire du spermatozoïde de l'Escargot,* Helix pomatia *L.* Note de M. **Pierre-P. Grassé**, Mlle **Nina Carasso** et M. **Pierre Favard**.

Le segment intermédiaire du spermatozoïde d'*Helix pomatia*, examiné au microscope électronique, se révèle très complexe. Nous avons pu suivre sur coupes, les principales étapes de sa formation, et nous en donnerons ici une description succincte.

1° Dans la spermatide très jeune, à noyau globuleux, et déjà flagellée, on constate que le flagelle exerce sur les mitochondries une forte attraction : sur des coupes longitudinales ou transversales, le flagelle apparaît entouré de mitochondries qui subissent un remaniement profond de leur ultrastructure : les cloisons internes disposées longitudinalement ainsi que l'ont décrit Beams et Tahmisian (1954) (1) et qui compartimentent ces organites, perdent leurs rapports de continuité avec la paroi externe de la mito-

chondrie et se disposent concentriquement à celle-ci. Ce sont des chondriosomes ainsi remaniés qui se groupent et s'alignent tout au long et tout autour du flagelle. La majorité des mitochondries subit cette transformation, mais toutes celles qui l'ont subie ne participent pas à l'édification du segment intermédiaire [2].

2° Chez les spermatides un peu plus âgées, les mitochondries perdent leur individualité et se fusionnent entre elles, très progressivement. Elles constituent alors une gaîne formée d'une dizaine de feuillets concentriques et onduleux qui, sur coupes, apparaissent comme des filaments parallèles aux fibres flagellaires dans les sections longitudinales, concentriques à ces fibres dans les sections transversales.

Entre le premier et le deuxième stade, tous les intermédiaires existent : çà et là, quelques mitochondries peuvent encore conserver leur individualité alors que les gaînes mitochondriales revêtant le flagelle et provenant de la fusion d'autres mitochondries sont déjà continues sur une longueur de plusieurs microns.

A l'extérieur et au contact de la gaine mitochondriale se différencie une couche de fins tubules de 200 Å de diamètre environ, disposés régulièrement tout autour du segment intermédiaire et distants l'un de l'autre de 200 à 300 Å environ.

3° Le revêtement mitochondrial du flagelle évolue alors de la manière suivante : au cours d'une première étape, on voit les feuillets les plus proches des fibres flagellaires s'appliquer étroitement contre le flagelle, tandis que des lacunes apparaissent entre ces feuillets et les autres plus externes. Ceux-ci se tassent vers la périphérie. De cette manière s'isole un canal paraflagellaire à l'intérieur duquel se loge, dans la région antérieure du segment intermédiaire, une côte fibreuse issue du centrosome postérieur et distincte du flagelle.

Dans une dernière étape, l'ultrastructure des deux tuniques périflagellaire et périphérique, que nous venons de décrire se modifie : aux feuillets concentriques et ondulés se substituent des feuillets rayonnants parfaitement ordonnés; dans un Mémoire plus étendu, nous ferons connaître le processus par lequel on passe de la disposition concentrique à la disposition rayonnante. Nous nous contenterons d'indiquer ici que les deux coexistent pendant une courte période.

Ajoutons que les mitochondries qui ne participent pas à la formation du manchon périflagellaire, mais qui ont eu leurs cloisons modifiées, dégénèrent.

En conclusion, nous mettons en relief le rôle attractif du flagelle, à l'égard des mitochondries de la spermatide jeune, et les remaniements profonds que subissent les mitochondries au cours de la spermiogenèse, et qui aboutissent à la formation d'un segment intermédiaire complexe.

Les faits rapportés ci-dessus montrent que la différenciation à l'échelle macromoléculaire se poursuit avec une rigueur et une régularité aussi grandes que celles qui caractérisent les développements embryonnaires. La matière vivante, à quelque échelle qu'on la considère, obéit toujours dans son organisation à des règles d'une haute fixité et d'une grande précision.

L'illustration correspondant à la présente Note se trouvera dans un Mémoire à paraître, actuellement sous presse ([3]).

([1]) H. W. Beams et T. N. Tahmisian, *Exp. Cell Res.*, 6, 1954, p. 87-93.

([2]) Il semble bien que ce soient des mitochondries ainsi modifiées qu'aient décrites Beams et Tahmisian, qui ne se sont pas préoccupés du stade cellulaire auquel appartenait les chondriosomes qu'ils étudiaient.

([3]) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11[e] série, 18, 1956 (sous presse).

TOXICOLOGIE. — *La coagulation plasmatique chez le Lapin soumis à une intoxication phalloïdienne*. Note de M. **Léon Binet**, M[lles] **Michèle Leblanc** et **Denise Quivy**.

L'hypoglycémie, «signe majeur du syndrome humoral» ([1]) de l'intoxication phalloïdienne, peut-elle retentir sur la coagulation sanguine ? Il nous a paru intéressant d'éclaircir ce point particulier, car les travaux concernant l'éventuelle relation entre glycémie et coagulabilité sanguine sont peu nombreux et les résultats parfois contradictoires ([2]).

Une analyse de l'intoxication par l'Amanite phalloïde ayant été récemment réalisée par l'un de nous ([3]) chez le Lapin, c'est sur cette même espèce animale que nous avons effectué le présent travail.

Technique. — L'alcoolature d'Amanite phalloïde a été injectée par voie sous-cutanée; avec les quantités choisies, comprises entre 0,35 et 0,60 cm^3/kg, on peut escompter une survie assez longue pour permettre les explorations projetées. Sur le sang recueilli par ponction cardiaque, le sucre a été dosé par la microméthode de Hagedorn-Jensen. Quant aux temps de coagulation, ils ont été déterminés, suivant une technique dérivée de celle d'Overman ([4]), sur le plasma oxalaté puis recalcifié, à 37°C, en présence de diverses doses d'activateur (extrait cérébral de Lapin). Ces temps, exprimés en secondes, ont respectivement, pour des concentrations d'extrait de 2,1 et 0,5 mg, des valeurs voisines de 38,53 et 72 s.

Résultats. — Le tableau suivant (tableau I) résume notre première série d'expériences. Il comporte 11 essais, mais deux d'entre eux (lapins n[os] 4 et 11) doivent être éliminés, la mort étant survenue avant tout prélèvement.

Une hypoglycémie plus ou moins marquée s'est produite 6 fois sur 9.

TABLEAU I.

Expériences n°	Dose injective (cm³/kg).	Moment des prélèvements (après l'injection).	Résultats Glycémie. (g/l).	Coagulation.	Durée de survie (heures).
4......	0,60	24ᵉ heure	1,13	léger retard (82,121 et 170 s)	>26 <40
5......	»	9ᵉ »	1,32	normale	>10 <24
6......	»	9ᵉ »	1,27	$t > 400$ s	>10 <24
7......	0,50	25ᵉ »	0,75	»	>5 <19
8......	»	29ᵉ »	0,73	»	>29 <43
9......	»	23ᵉ »	0,46	»	24
10......	0,40	23ᵉ »	0,55	»	22
11......	»	26ᵉ »	0,68	»	>18 <21
12......	0,35	23ᵉ »	0,96	»	26
13......	»	23ᵉ »	1,26	»	>29 <42
14......	»	26ᵉ »	0,90	»	44

Quant à la coagulation sanguine, elle est, sauf chez le lapin n° 5, toujours retardée, et ce retard est considérable (temps t supérieur à 400 s en présence de 2 mg d'activateur) dans la majorité des cas (7 sur 8).

On constate, en outre, que l'hypocoagulabilité précède, dans trois expériences (lapins nᵒˢ 4, 6 et 14), les troubles du métabolisme glucidique.

Afin d'obtenir des informations plus précises sur le moment où débute le retard de coagulation, nous avons été amenés à opérer sur l'animal anesthésié, chez lequel il est aisé de pratiquer, d'heure en heure, des prélèvements de sang carotidien. L'anesthésique employé est le numal, à raison de 0,8-1 cm³/kg; nous avions vérifié, au préalable, que, dans les conditions expérimentales choisies, ce barbiturique ne perturbait aucunement la coagulation sanguine.

Quatre essais de ce type (expériences 15 à 18) ont été réalisés; nous les résumerons brièvement.

Dans l'expérience 15 (tableau II), où la dose injectée d'alcoolature d'Amanite phalloïde était de 0,35 cm³/kg, l'animal, anesthésié à la 17ᵉ heure, présente, dès la 18ᵉ heure, un retard modéré de coagulation (58 s au lieu de 38); lors des prélèvements ultérieurs, le gel classique ne s'est plus formé, il est remplacé par un mince filament de fibrine, que ne renferment même plus les derniers échantillons. Ces résultats sont obtenus en présence de 2 mg d'extrait cérébral; l'adjonction au plasma d'un autre activateur (thrombine Roche) fournit des données du même ordre (tableau II).

TABLEAU II (expérience 15). — *Étude de la coagulabilité au cours de l'intoxication.*

Activateur (dose).	Avant l'injection.	18ᵉ h.	19ᵉ h.	20ᵉ h.	21ᵉ h.	23ᵉ h.	25ᵉ h.
2 mg. cerv......	38 s	58 s	Fil. à 70 s	Fil. à 90 s	Fil. à 150 s	Pas de fil	Pas de fil
20 g thrombine...	33 s	60 s	–	Fil. à 100 s	Fil. à 180 s	Pas de fil	Pas de fil

Chez le lapin n° 16, soumis à un traitement analogue, résultats identiques.

Pour les essais n°s 17 et 18, l'exploration, faite plus précocement (6 à 9 h après l'injection de 0,40 cm³/kg d'A. p.), n'a révélé aucune hypocoagulabilité.

Ce protocole expérimental nous a ainsi permis de situer vers la 17ᵉ à 18ᵉ heure les premières perturbations de la coagulabilité. Nous n'avons pu, malheureusement, tenir compte des glycémies enregistrées corrélativement, car le numal déclenche parfois (expériences 15 et 18) des hyperglycémies importantes, ainsi que nous l'avons constaté chez plusieurs lapins témoins. Nos animaux, cependant, sont placés durant toute l'expérience sur une table chauffante, ce qui réduit au minimum l'hypothermie engendrée par l'anesthésique. On sait, en effet, que l'abaissement de la température centrale peut avoir une répercussion sur la glycémie.

Bien que les lésions tissulaires consécutives à l'intoxication phalloïdienne intéressent plusieurs organes (foie, rein, glandes surrénales, etc.), il semble que la nécrose hépatique elle-même est à l'origine de l'hypocoagulabilité, puisque « le foie apparaît aujourd'hui comme le régulateur essentiel de l'hémostase » ([5]).

En résumé, nous avons mis en évidence, au cours de l'intoxication phalloïdienne chez le Lapin, une hypocoagulabilité qui, dans les conditions expérimentales adoptées, débute 17 à 18 h après l'injection du toxique. Dans certains cas, cette hypocoagulabilité précède l'hypoglycémie, dont l'apparition tardive se trouve ainsi confirmée. Il semble qu'il n'existe aucune relation entre les deux phénomènes constatés.

(1) L. Binet et J. Marek, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1219; *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 13; L. Binet, R. Fabre et Mˡˡᵉ M. Marquis, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 376 et L. Binet et Mˡˡᵉ M. Leblanc, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 279.

(2) Les deux points suivants semblent toutefois acquis : 1° le diabète alloxanique entraîne chez le Rat ou le Lapin un retard de coagulation (Hecht, 1947; Stefanini, 1948); 2° l'ingestion de glucose détermine chez l'Homme une hypercoagulabilité transitoire (Grott, 1947; Vodopicek et Jelavic, 1950).

(3) M. Leblanc, *Thèse Pharmacie*, Paris, 1952.

(4) H. A. Campbell, *J. biol. Chem.*, 138, 1941, p. 1.

(5) D. Alagille, *Revue française d'Études clin. et biol.*, 1, 1956, p. 79.

ÉCONOMIE RURALE. — *La situation sanitaire en matière de fièvre aphteuse dans divers pays d'Europe, au cours de l'année* 1955. Note de M. **Gaston Ramon**.

Dans des Notes successives, nous avons fait connaître la marche de l'épizootie aphteuse dont le début remonte à 1951 ([1]).

Dans la présente Note nous dresserons le bilan mensuel de la situation sanitaire en matière de fièvre aphteuse pendant le deuxième semestre de l'année 1955 ([2]), ainsi que le bilan annuel pour cette même année.

Ces bilans sont établis comparativement pour un certain nombre de pays d'Europe; les uns comme l'Allemagne, la Belgique, la France, l'Italie, ayant basé la lutte contre la fièvre aphteuse, pour le principal, sur la *vaccination*, à l'exclusion de l'abattage; les autres tels que la Grande-Bretagne, la Norvège, la Suède, la Suisse, ayant appliqué le système reposant spécialement sur l'*abattage*. Nous avons ajouté à ces derniers pays, le Danemark, les Pays-Bas qui, tout en faisant un usage plus ou moins généralisé de la vaccination, ont pratiqué l'abattage vers le commencement du déclin de l'épizootie; les Pays-Bas, à dater du milieu de l'année 1952; le Danemark, à partir de mai 1953.

	Nombre de foyers nouveaux durant les mois de :						Nombre total de foyers nouveaux pendant l'année 1955.
Pays.	Juillet.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc. 1955.	
A. *Pays dans lesquels la lutte contre la fièvre aphteuse est basée, pour le principal, sur la* vaccination. *Ces pays ne pratiquent pas l'abattage.*							
Allemagne	9	5	10	10	3	9	257
Belgique	4	17	17	21	28	39	195
France	268	201	236	309	194	248	2 451
Italie	748	533	605	732	1 089	1 472	12 635
B. *Pays appliquant le système reposant spécialement sur l'*abattage *des animaux malades ou contaminés.*							
Grande-Bretagne	–	–	–	–	1	2	9
Norvège	–	–	–	–	–	–	0
Suède	–	–	–	–	–	–	0
Suisse	–	–	1	–	–	–	3
Pays-Bas	–	–	22	14	6	4	48
Danemark	–	1	–	–	–	2	43

Note. — La Suisse pratique la vaccination « en anneau » autour des foyers préalablement éteints par l'abattage.

Les Pays-Bas, le Danemark utilisent la vaccination dans une mesure plus ou moins large; ils ont appliqué le système de l'abattage à partir du déclin de l'épizootie.

Il ressort de ces bilans comme de ceux que nous avons publiés antérieurement que dans les pays qui utilisent la vaccination comme moyen de lutte, sans avoir jamais recours au système de l'abattage, l'épizootie de fièvre aphteuse continue de sévir avec plus ou moins d'intensité. Ainsi, au mois de décembre dernier, on signalait encore 9 foyers nouveaux de fièvre aphteuse en Allemagne, 39 en Belgique, 248 en France, 1472 en Italie. Durant l'année 1955, on a enregistré au total 257 foyers nouveaux en Allemagne, 195 en Belgique, 2 451 en France et 12 635 en Italie. Comme nous l'avons montré ([3]) ces pays ayant été très infectés, dès le début de l'épizootie, et le système de l'abattage n'étant pas mis en pratique, des porteurs et vecteurs de virus ([4]) en plus ou moins grand nombre ont pu

se constituer et ce sont eux qui font éclore de nouveaux foyers, en contaminant, même à longue échéance, d'autres animaux non immunisés ou insuffisamment immunisés par la vaccination effectuée dans les pays ci-dessus désignés.

Nous avons la preuve de ce que nous avançons dans le fait de l'apparition *simultanée*, pendant l'année 1955 par exemple, dans des endroits différents d'un même pays, de foyers aphteux dus à des types ou variantes de virus dont on avait antérieurement constaté la présence au cours de l'épizootie. Ainsi, en France, dans les foyers nouveaux signalés en février et mars 1955, on décelait chez les animaux atteints de fièvre aphteuse, la variante de virus O^2 dans les départements au Sud de la Loire, la variante A^5 à la fois dans les départements du Centre et du Midi et dans ceux du Nord-Est. Au mois de mai, on identifiait le type O dans l'Oise, l'Ille-et-Vilaine et la Charente, la variante O^2 dans l'Aveyron, le Cantal, le Cher, etc., le type A dans la Drôme, la Haute-Savoie, la Haute-Saône. Au mois de novembre, on a décelé le virus O dans le Puy-de-Dôme, le virus A dans la Gironde, le Bas-Rhin, le virus C dans le Maine-et-Loire.

De même en Belgique, à la fin de l'année 1955, les foyers de fièvre aphteuse à types O, A et C ont été décelés simultanément en divers points du territoire belge.

De même encore en Italie, il était enregistré, pendant les mois de novembre et de décembre 1955, des foyers ayant pour origine les types ou variante, O, C et A^5. Ajoutons que durant le mois de janvier 1956, la variante A^5 a été décelée 82 fois; le type O, 10 fois; le type C, 6 fois. Or si l'on se souvient que le virus A^5 a été de beaucoup le type prédominant durant la phase aiguë de l'épizootie, en Italie, comme d'ailleurs dans les autres pays européens, on a là une preuve nouvelle du rôle des porteurs et vecteurs de virus dans l'apparition des foyers de fièvre aphteuse.

Ainsi dans les pays où le système de l'abattage n'a été mis en œuvre à aucun moment, il existe des porteurs et vecteurs de virus en plus ou moins grand nombre, d'où l'éclosion incessante de nouveaux foyers de fièvre aphteuse, cela bien que la vaccination soit réalisée, dans ces pays, dans une mesure plus ou moins large. En effet, même vaccinés alors qu'ils sont déjà porteurs de virus à la suite d'une atteinte antérieure de la maladie, les animaux peuvent recéler et excréter du virus aphteux pendant longtemps, car la vaccination (non plus que l'immunité acquise à la suite de la maladie) ne peut les « stériliser », le virus persistant, parfois durant des années, dans des cavités closes, au niveau des onglons (Zschokke) ou dans les lésions des réservoirs digestifs (Bürgi, Flückiger) et se tenant, ainsi, hors d'atteinte des défenses naturelles et des anticorps neutralisants (antivirus).

Ajoutons que si, comme nous l'avons fait déjà ([5]), on envisage comparativement d'une part l'évolution des épizooties antérieures alors que la

vaccination anti-aphteuse n'existait pas, et d'autre part, celle de l'épizootie actuelle dans les pays où l'on vaccine on se rend compte que cette dernière n'a pas été abrégée loin de là dans certains de ces pays, elle se prolonge outre mesure avec un nombre exagéré de foyers bien que la vaccination y soit plus ou moins généralisée et renouvelée. Nous laissons le soin de tirer de ces faits indiscutables les conséquences et la leçon qui s'impose logiquement.

En examinant le bilan ici établi, on constate que les pays qui, comme la Grande-Bretagne, la Norvège, la Suède, la Suisse ont appliqué le système de l'abattage dès le début et au cours de l'épizootie demeurent indemnes ou presque indemnes de fièvre aphteuse. Les foyers enregistrés dans le courant de l'année 1955, soit 9 pour la Grande-Bretagne, 3 pour la Suisse, ne sont pas d'origine autochtone mais ils sont dus, ainsi que nous l'avons signalé à différentes reprises, à des apports de virus en provenance de pays où sévit encore, en permanence, la fièvre aphteuse.

Nous devons faire une place à part au Danemark (43 foyers) et aux Pays-Bas (48 foyers).

Pour le Danemark, la plupart des foyers enregistrés en 1955 ont été provoqués par le vaccin utilisé pour la vaccination des troupeaux dans lesquels ont été décelés les cas de fièvre aphteuse ([6]).

Pour les Pays-Bas, il semble bien que les foyers nouveaux apparus en 1955 doivent être imputés en partie, sinon en totalité, à l'existence de porteurs de virus, comme dans les pays où seule la vaccination est en usage. L'abattage n'a été utilisé, aux Pays-Bas, qu'à partir du milieu de l'année 1952; auparavant, ce pays a été très infecté et la vaccination, comme nous l'avons dit plus haut, étant incapable de « stériliser » les porteurs de virus déjà constitués, ceux-ci ont pu contaminer, même au bout d'un temps très long, d'autres animaux non immunisés ou insuffisamment immunisés.

La comparaison des différents résultats obtenus, selon la méthode employée, dans le combat contre la fièvre aphteuse, durant l'année 1955, comme d'ailleurs pendant les périodes s'échelonnant depuis le début de l'épizootie (1951), affirme d'une façon absolument indéniable, la supériorité du système reposant, en premier lieu, sur l'abattage des animaux dans les foyers infectés, dès leur apparition.

C'est donc à un tel système que l'on doit avoir recours dans la lutte contre la fièvre aphteuse.

Ce système a été codifié, l'an dernier, dans un projet de « *Convention sanitaire internationale pour la prévention de la fièvre aphteuse* » dû à l'initiative du Gouvernement français et qui est actuellement soumis à la ratification des autres Gouvernements ([7]).

Cette Convention mise en vigueur et bien appliquée doit aboutir rapi-

dement sur un continent tel que l'Europe, à l'éradication de la fièvre aphteuse, fléau dévastateur des cheptels et préjudiciable au commerce international du bétail.

Ainsi seront rendus les plus grands services à l'Élevage, à l'Économie mondiale et à la Collectivité humaine.

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 777, 1010 et 1106; **235**, 1952, p. 333; **238**, 1954, p. 975; **240**, 1955, p. 1173.

(2) Le bilan concernant le premier semestre de 1955 a été donné dans une Note précédente : *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 839.

(3) G. Ramon, *Bull. Off. internat. des Épizooties*, **45**, nos 1-2, 1956, p. 8.

(4) *Voir*, à ce propos, G. Ramon, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 40.

(5) *Voir*, par exemple, G. Ramon, *Bull. Off. internat. des Épizooties*, **42**, 1954, p. 28.

(6) *Voir* G. Ramon, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 839; *Bull. Off. internat. des Épizooties*, **43**, 1955, p. 867.

(7) *Voir* notamment G. Ramon, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1173; **241**, 1955, p. 839; *Bull. Off. internat. des Épizooties*, **43**, 1955, p. 363 et 867.

PARASITOLOGIE. — *Sur des formes schizogoniques d'un type particulier présentées par* Plasmodium berghei, *agent d'un paludisme de Rongeurs du Congo.* Note (*) de M. **Edmond Sergent.**

Plasmodium berghei montre, dans les hématies immatures polychromatophiles, des formes schizogoniques singulières, caractérisées par la configuration de la chromatine, qui n'apparaît que sous l'aspect de grains ponctiformes, dépourvus de cytoplasme individualisé dans la moitié des cas.

La morphologie de *Plasmodium berghei* présente, au cours de son cycle schizogonique, des singularités que nous avons étudiées dans le sang prélevé à des souris et des rats blancs pendant leur accès aigu de première invasion.

L'examen de préparations colorées par le bleu brillant de crésyl puis par le giemsa montre que la plasmodie évolue de deux façons différentes, suivant la nature de l'hématie qu'elle parasite. Dans les hématies à cytoplasme acidophile (normocytes et réticulocytes), la morphologie des trophozoïtes et des schizontes ne diffère point de celle des plasmodies du « cycle classique », c'est-à-dire du cycle des plasmodies les plus anciennement étudiées, celles de l'homme et celles des passereaux. Mais il n'en est pas de même quand il s'agit des hématies polychromatophiles, dont le cytoplasme est entièrement basophile. On en voit un certain nombre, il est vrai, qui hébergent des plasmodies de morphologie classique, mais ce sont de très jeunes trophozoïtes, petits anneaux bleus à chaton rouge et vacuole nutritive; — au contraire, les trophozoïtes plus développés et les schizontes présentent dans les polychromatophiles un « type particulier » caractérisé surtout par la configuration de la chromatine : elle n'apparaît jamais autrement que sous forme de *grains* colorés en rouge intense par le giemsa.

Les grains rouges sont parfaitement circulaires. Leur diamètre mesure en moyenne 0,6 μ, les plus petits ont 0,3 μ, les plus grands 1 μ. Ils ressemblent aux formes anaplasmoïdes qui ont été décrites à Alger dans le cycle évolutif de plusieurs piroplasmes (*l. s.*), mais cette ressemblance n'est que d'ordre morphologique.

Un certain nombre de grains chromatiques sont géminés, ou en haltères, comme s'ils étaient surpris en voie de division binaire, suivant l'interprétation donnée par Metchnikoff et Laveran pour des plasmodies humaines.

Dans les polychromatophiles, les grains rouges constituent soit de très jeunes trophozoïtes, soit des mérozoïtes dans un schizonte.

Dans nos observations, le nombre des mérozoïtes contenus dans un même schizonte a beaucoup varié chez les différents rats ou souris : en moyenne, 38 % de schizontes de polychromatophiles renfermaient plus de 10 mérozoïtes. Quelques-uns en avaient plus de 20 et 1 en a montré 27.

Un trait particulier aux *P. berghei* parasites de polychromatophiles est l'absence fréquente (dans la moitié des cas) de cytoplasme individualisé autour ou auprès de chacun des éléments nucléaires que constituent les grains rouges. Les grains rouges sans cytoplasme propre apparaissent isolés, épars dans la masse cytoplasmique commune, indifférenciée, du schizonte, corps rond ou oblong, gris bleuté ou bleu intense, grumeleux, remarquable par sa massiveté. Les schizontes du type particulier participent de la tendance à l'hypertrophie, et même au gigantisme, qu'ont les polychromatophiles. Ils atteignent 8 à 10 μ de diamètre, ce qui contraste avec les dimensions des schizontes de *P. berghei* du type classique, qui mesurent de 4 à 5 μ dans les normocytes.

L'inclusion des grains rouges dans le cytoplasme présente deux aspects différents : tantôt les grains paraissent simplement enchâssés dans la masse bleue compacte, tantôt chacun d'eux est logé dans une petite alvéole ronde ou elliptique, à bords nettement délimités, à fond très clair.

Les masses gris bleuté des schizontes de grande taille semblent minces, fort molles et fragiles, comme le tissu même des polychromatophiles, souvent plissé, enroulé sur lui-même, fendu, troué.

Les schizontes des polychromatophiles ne produisent pas de pigment mélanique. Certains schizontes, dont le développement assez avancé révèle l'âge, présentent des plages acidophiles, teintes en jaunâtre par le giemsa, qui évoquent l'idée d'une maturation en évolution.

Dans le sang circulant, et surtout dans les organes hématopoïétiques comme la moelle osseuse, on voit des formes de dégénérescence de schizontes de fortes dimensions parasitant des polychromatophiles hypertrophiés. Leur cytoplasme bleuté est pâli, les grains de chromatine sont déformés, irréguliers, anguleux, décolorés, réduits parfois à de simples taches rosées. Ces figures offrent l'image d'un phénomène de désintégration. La préférence manifestée par les *Plasmodium berghei* pour les polychromatophiles, que H. Galliard a signalée

le premier en 1949, serait donc un tropisme trompeur, comme la parasitologie en fournit maint exemple.

(*) Séance du 9 avril 1956.

M. **Robert Courrier** dépose sur le Bureau de l'Académie, de la part de M. Théophile Cahn, un important Ouvrage de celui-ci sur *La Régulation des processus métaboliques dans l'organisme*. Ce travail, publié avec le concours du Centre national de la Recherche scientifique, a été honoré d'une subvention de la Fondation Loutreuil de l'Académie des Sciences.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion à Providence, Rhode Island (U. S. A.), du 23 au 26 juillet 1956, du premier **International Congress of developmental biology**, et du 27 au 31 juillet, de l'**International Symposium on Cytodifferentiation**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Electrochemical Affinity. Studies in electrochemical thermodynamics and kinetics*, by Pierre Van Rysselberghe.

2° *Anatomical and Physiological Studies of knee joint innervation in the cat*, by Sten Skoglund.

3° *Larval development of the Polychæte families Spionidæ Sars, Disomidæ Mesnil, and Pœcilochætidæ N. Fam. in the Gullmar Fjord* (*Sweden*), by Lennart Hannerz.

4° *Le Rayonnement sur les plans verticaux à Stanleyville* (Congo Belge), par MM. de Coster et W. Schuepp.

5° *Étude chimique des Tourbes de Québec*, par J. Risi, C.-E. Brunette et Henri Girard.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *La logique des attitudes.*
Note (*) de M. **François Moch**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Synthèse de deux logiques trivalentes antérieures, cette logique se définit en posant que l'on cherche à classer les propositions en deux classes ; selon les connaissances qu'on en a, on prend par rapport à une proposition une des neuf attitudes possibles. La démonstration par l'absurde est permise ; les difficultés soulevées par les intuitionnistes sont surmontées.

1. Lorsqu'on veut répartir en deux classes, A (acceptées) et R (rejetées) les propositions d'une théorie, on est amené à prendre par rapport à chacune d'elles une *attitude* définie par deux indices, (i, j); le premier se rapporte à la classe A, le second à la classe R; chaque indice prend la valeur 1 quand on sait que la proposition peut se classer dans la classe correspondante, la valeur -1 quand on sait qu'elle ne le peut pas, la valeur 0 quand on est incertain. Un indice est *fixé* quand il prend la valeur 1 ou -1, *en attente* quand il prend la valeur 0; l'attitude est fixée quand ses deux indices le sont, en attente (partielle ou complète) dans le cas contraire. Dans une théorie donnée, pour une proposition donnée, un indice peut, selon les moments et selon les connaissances déjà acquises à ces moments, être en attente ou fixé; il ne peut y avoir deux moments où il est fixé aux deux valeurs $1, -1$. Sur les neuf attitudes possibles, on ne peut donc jamais en prendre que quatre vis-à-vis d'une même proposition, dans une même théorie; la dernière attitude est fixée, et c'est, selon les cas : $(1, 1)$ si la proposition mentionne une variable libre et peut être, tantôt acceptée, tantôt rejetée; $(1, -1)$ si elle doit être acceptée; $(-1, 1)$ si elle doit être rejetée; $(-1, -1)$ si elle n'est pas formalisable [1].

2. Quand les attitudes par rapport à P et P′ sont respectivement (i, j), (i', j'), l'attitude par rapport à la négation $\overline{P}$ de P est (j, i); les attitudes (I, J) par rapport à P&P′, (I′, J′) par rapport à P∨P′ sont données par les règles suivantes.

I *est le plus petit des deux indices* i, i'; J′ *est le plus petit des deux indices* j, j'; *toutefois :*

quand $i = i' = 1$ $(j = j' = 1)$, $I = 0$ $(J' = 0)$ dans le cas général; $I = 1$ $(J' = 1)$ si l'on sait que P et P′ peuvent être acceptées (rejetées) *simultanément*; $I = -1$ $(J' = -1)$ si l'on sait qu'elles ne le peuvent pas;

quel que soient i et i' (j et j'), $I = -1$ $(J' = -1)$ si l'on sait que P et P′ sont incomposables-& (incomposables-∨) [2], ou qu'elles ne peuvent être acceptées (rejetées) *simultanément*.

I′ *est le plus grand des deux indices* i, i'; J *est le plus grand des deux indices* j, j'; *toutefois :*

quand $i = i' = 1$ $(j = j' = 1)$, I′ est nul (J est nul) si l'on ignore si P et P′ sont composables-∨ (composables-&), égal à 1 si l'on sait qu'elles le sont, à -1 si l'on sait qu'elles ne le sont pas;

quels que soient i et i' (j et j'), $I' = 1$ $(J = 1)$ si l'on sait que P et P′ sont composables-∨ (composables-&) et qu'elles ne peuvent être rejetées (acceptées) *simultanément*; $(I' = -1)$ $(J = -1)$ si l'on sait que P et P′ sont incomposables-∨ (incomposables-&).

Il en résulte que, dans tous les cas, l'attitude est la même vis-à-vis d'une proposition, ou de la négation de sa négation; elle est la même vis-à-vis de la négation d'une conjonction, ou de la disjonction des négations; la conjonction et la disjonction sont associatives, et distributives l'une par rapport à l'autre.

3. Un *instant logique* d'une théorie Θ est défini par un ensemble quelconque d'attitudes prises par rapport à toutes les propositions de Θ, pourvu qu'elles soient conformes aux règles précédentes et aux axiomes de Θ.

L'instant t est *antérieur* à l'instant t' si les seuls indices d'attitude qui diffèrent en t et en t' sont en attente en t (et par conséquent fixés en t'). L'antériorité logique est une relation d'ordre; elle n'ordonne pas complètement le temps logique de la théorie (ensemble de ses instants logiques).

4. La Logique des attitudes englobe à la fois la Logique de la composition (3) et la Logique définie dans deux Notes (1), cette dernière étant d'ailleurs identique à la Logique de Mme Février-Destouches.

Comme ces deux Logiques, elle élimine les antinomies classiques, autorise les notions telles que « ensemble de tous les ensembles », et retrouve la relation fondamentale : « l'ensemble des ensembles est le quotient de l'ensemble des propositions par la relation d'équivalence entre propositions » (*loc. cit.*, 1951).

Bien qu'elle admette l'attitude (— 1, — 1), elle autorise les démonstrations par l'absurde dans tous les cas où cette attitude est exclue (et qui sont évidemment les cas où la Logique classique peut l'appliquer); elle montre qu'il n'est pas nécessaire de suivre les intuitionnistes dans leur rejet systématique du tiers exclu : rien ne peut en effet interdire d'admettre que, quelles que soient Θ et P, il y a toujours un instant de Θ où l'attitude vis-à-vis de P est fixée.

Elle donne à la fois, comme la Logique classique, une théorie de l'objet macroscopique quelconque, et, comme la Logique de Mme Février-Destouches, une théorie de l'objet microphysique quelconque; elle accuse la présence du logicien parmi les propositions, comme la Mécanique ondulatoire accuse la présence de l'observateur parmi les phénomènes; comme la Logique de la composition, elle régit le langage applicable aux phénomènes qui échappent au déterminisme, qu'ils soient livrés au hasard ou dirigés par une volonté libre.

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1402 et 1562.

(2) *Exemples.* — P est « P' mentionne P&P' »; P' est « P&P' est rejetée » : P et P' sont incomposables-&. Si P et P' sont incomposables-&, leurs négations sont incomposables-v, et réciproquement,

(3) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 201.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les nombres réels et nommables.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Une conception de la densité des ensembles nommables (E, k_0) de $\mathfrak{I}^2$ en tant que mesure sur de tels ensembles. Les nombres réels et nommables (E, k_0) sont définis à l'aide de la densité. On obtient ainsi un procédé de réalisation de l'idée de E. Borel relative à l'analyse mathématique.

1. On peut établir une théorie nouvelle des nombres réels et nommables qui ne fasse appel à aucune théorie existante à ce sujet. Pour l'instant toutefois nous analyserons la structure des nombres réels et nommables en nous servant de la théorie de R. Dedekind sur les nombres réels.

2. Nous pouvons définir deux sortes de nommabilité sur les nombres réels, à savoir, la *nommabilité* (E) et la *nommabilité* (P). Nous distinguons les deux cas suivants : la nommabilité qui ne concerne aucune notion transfinie et celle qui concerne certaines notions transfinies. Mais, dans cette Note, nous nous contentons de considérer la nommabilité pour le premier cas.

3. Étant donné un corps $\mathfrak{k}_0$ de nombres réels, considérons un ensemble E nommable (E, $\mathfrak{k}_0$) ([1]) et contenu dans l'espace $\mathfrak{J}^2$ linéaire. Désignons par $N(n, E)$ le nombre des points $\langle x, y \rangle$ de E tels qu'on ait $|x| < n$ et $|y| < n$. Alors, le nombre $D(n, E) = N(n, E) : N(n, \mathfrak{J}^2)$ désigne une *moyenne* du nombre des points de E contenus dans le carré $Q_n = \mathcal{L}(-x^2 + n^2 - 1) \cap \mathcal{L}(-y^2 + n^2 - 1)$. Les expressions

$$\overline{d}(E) = \overline{\lim_{n \succ \infty}} D(n, E) \qquad \text{et} \qquad \underline{d}(E) = \underline{\lim_{n \succ \infty}} D(n, E)$$

sont appelées respectivement *densité supérieure* et *densité inférieure* de E. Or, si nous avons $\overline{d}(E) = \underline{d}(E)$, $\overline{d}(E)$ est appelée la *densité* de E et désignée par $d(E)$, c'est-à-dire,

$$d(E) = \lim_{n \succ \infty} D(n, E).$$

Si $d(E)$ existe, on dit que E est *mesurable*. Nous avons dès lors

Théorème 1. — *Pour qu'un ensemble* E *nommable* (E, $\mathfrak{k}_0$) *de* $\mathfrak{J}^2$ *soit mesurable, il faut et il suffit que, quel que soit le nombre naturel p, il existe un nombre naturel q tel qu'on ait* $|pD(n, E) - qn^2| < n^2$ *pour presque tout nombre naturel n.*

Théorème 2. — *Si deux ensembles* $E_k (k = 1, 2)$ *nommables* (E, $\mathfrak{k}_0$) *de* $\mathfrak{J}^2$ *sont mesurables,* $E_1 \cup E_2$, $E_1 \cap E_2$ *et* $C(E_1)$ *sont aussi nommables* (E, $\mathfrak{k}_0$) *et mesurables.*

Théorème 3. — *Pour les ensembles nommables* (E, $\mathfrak{k}_0$) *et mesurables, on a*

(I) $$0 \leqq d(E) \leqq 1, \qquad d(0) = 0 \quad \text{et} \quad d(J^2) = 1,$$

(II) $$E_1 \subseteq E_2 \quad \text{entraîne} \quad d(E_1) \leqq d(E_2),$$

(III) $$d(E_1) + d(E_2) = d(E_1 \cup E_2) + d(E_1 \cap E_2).$$

4. Soit σ une transformation : $x' = f(x, y)$ et $y' = g(x, y)$ qui transforme $\mathfrak{J}^2$ en lui-même de façon biunivoque. Si l'image géométrique de σ est nommable (E, $\mathfrak{k}_0$) et si l'on a $|\sigma(Q_n) \cap C(Q_n)| + |Q_n \cap C(\sigma(Q_n))| = o(n^2)$ ([2]), on dit que σ est une *déformation* (E, $\mathfrak{k}_0$) sur $\mathfrak{J}$. Cela étant, on a le

Théorème 4. — *Soient* E *un ensemble nommable* (E, $\mathfrak{k}_0$) *et mesurable, et* σ *une déformation* (E, $\mathfrak{k}_0$). *On a alors*

(IV) $$d(\sigma(E)) = d(E).$$

Donc, la densité $d(E)$ sur les ensembles nommables (E, $\mathfrak{k}_0$) et mesurables

peut être considérée comme une mesure sur de tels ensembles, qui remplit les conditions (I)-(IV). On a de plus le

THÉORÈME 5. — *La densité* $d(\mathrm{E})$ *sur les ensembles nommables* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$ *et mesurables est caractérisée par les conditions* (I)-(IV).

5. Si, un nombre réel a étant donné, il existe un ensemble E nommable $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$ et mesurable tel que $a - [a] = d(\mathrm{E})$, nous dirons que a est *nommable* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$. Si E est nommable $(\mathrm{E}^n, \mathfrak{k}_0)$, nous dirons qu'il est de la *classe n*. On a alors :

THÉORÈME 6. — *Soit*

$$a = a_0 + a_1 p^{-1} + a_2 p^{-2} + \ldots \quad \text{et} \quad 0 \leqq a < p \quad (n = 1, 2, \ldots),$$

où p est un nombre naturel supérieur à 1, *ou bien*

$$a = a_0 + \frac{1 |}{| a_1} + \frac{1 |}{| a_2} + \ldots \quad \text{et} \quad 0 < a_n \quad (n = 1, 2, \ldots).$$

Soit de plus E *l'ensemble de tous les points* $< n, a_n >$ $(n = 1, 2, \ldots)$ *de* $\mathfrak{J}^2$. *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un nombre réel a soit nommable* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$ *est que* E *soit nommable* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$.

THÉORÈME 7. *a et b étant deux nombres réels et nommables* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$, *les nombres* $a + b$, $a - b$, ab, $a/b\,(b \neq 0)$ *sont aussi nommables* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$.

6. Or, sur l'existence de nombres réels et nommables $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$, on a le

THÉORÈME 8. — *Tout nombre réel et algébrique par rapport à* $\mathfrak{k}_0$ *est nommable* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$ *de classe* 1.

THÉORÈME 9. — *Pour tout nombre naturel n, il existe un nombre réel et nommable* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$ *qui est de classe n au sens propre.*

Puis, sur l'existence de nombres transcendentaux et nommables $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$, on a le

THÉORÈME 10. — *Étant donné un polynome*

$$\mathrm{F}(x, y_0, y_1, \ldots, y_n) = \Sigma a_{ki_0 i_1 \ldots i_n} x^k y_0^{i_0} y_1^{i_1} \ldots y_n^{i_n},$$

dont les coefficients sont des nombres réels et nommables $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$, *considérons l'équation différentielle*

$$\Sigma a_{ki_0 i_1 \ldots i_n} x^k y^{i_0} \left(\frac{dy}{dx}\right)^{i_1} \ldots \left(\frac{d^n y}{dx^n}\right)^{i_n} = 0.$$

Si cette équation admet une solution analytique $y = \varphi(x)$ *sur l'intervalle* $[c, d]$ *telle qu'on ait* $\varphi^{(k)}(c) = b_k$ $(k = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$, *où* c, d *et* b_k $(k = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$ *sont tous nommables* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$, *alors* $\varphi(d)$ *est aussi nommable* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$.

COROLLAIRE. — *Les valeurs des fonctions élémentaires pour les nombres rationnels sont toutes nommables* $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$.

7. Or, si nous désignons par $\pi(\mathfrak{k}_0)$ l'ensemble de tous les nombres réels et nommables $(\mathrm{E}, \mathfrak{k}_0)$, $\pi(\mathfrak{k}_0)$ est un corps de nombre réels et algébriquement fermé. Il est aussi fermé par rapport à l'opération différentielle considérée dans le théorème 10. On a de plus $\pi(\mathfrak{k}_0) \subsetneqq \mathfrak{k}_0$ et $\pi(\pi(\mathfrak{k}_0)) = \pi(\mathfrak{k}_0)$. Cela étant, si l'on a $\pi(\mathfrak{k}_0) = \mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}_0$ joue le rôle du continu, c'est-à-dire,

THÉORÈME 11. — *Si l'on a $\pi(\mathfrak{k}_0) = \mathfrak{k}_0$, tout ensemble nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k}_0)$ *de $\mathfrak{K}_0$, borné et non vide admet un point de $\mathfrak{K}_0$ comme sa borne supérieure.*

D'où, dans ce cas, $\mathfrak{K}_0$ est appelé un *continu relatif*. Sur la nommabilité de $\pi(\mathfrak{K}_0)$, on a le

THÉORÈME 12. — *Si $\mathfrak{k}_0$ est nommable* $(S, \mathfrak{k}, \mathfrak{L})$, $\pi(\mathfrak{k}_0)$ *est nommable* $(P', \mathfrak{k}, \mathfrak{L})$.

Donc, en particulier, $\pi(\mathfrak{R})$, où $\mathfrak{R}$ est le corps de nombres rationnels, est un continu relatif qui est nommable $(P', \mathfrak{R}, \mathfrak{L})$. On l'appelle le *continu élémentaire* et on le désigne par $\mathfrak{K}_0$. Le continu élémentaire $\mathfrak{K}_0$ est, à mon avis, très important dans l'analyse mathématique. En effet, l'analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{K}_0, \mathfrak{K}_0)$ contient une théorie nommable des fonctions de Baire et celle nommable de l'intégrale de Lebesgue. De plus, l'analyse mathématique fait partie de cette analyse relative, on peut citer, à ce propos, les mots de E. Borel : « Le jour où les éléments indéfinissables seront réellement mis à part et..., il en résulterait certainement une grande simplification dans les méthodes de l'Analyse » (3).

8. Indiquons enfin comment sont définis les nombres réels et nommables $(E, \mathfrak{R})$, où $\mathfrak{R}$ est le corps de nombres rationnels, sans faire appel à la théorie de R. Dedekind sur les nombres réels. Comme le montrent ces définitions, on peut donner les ensembles nommables $(E, \mathfrak{K})$ et mesurables entièrement dans le domaine des nombres entiers. La densité $d(E)$ de tels ensembles E est définie alors comme une quantité qui remplit les conditions (I)-(IV) données dans 3 et 4.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) Sur la terminologie employée dans cette Note, voir *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1841.

(2) Désignons par $|E|$ la *puissance* d'un ensemble E et par $o(n^2)$ l'ordre de l'infini par rapport à n^2, suivant la notation de E. Landau.

(3) *Leçons sur la théorie des fonctions*, Paris, 1928, p. 210.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Propriétés (à distance) des fonctions réelles dans un espace euclidien.* Note de M. **Alexandre Froda**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie la distribution de quelques propriétés ponctuelles des fonctions uniformes et finies $f(P)$, définies en attachant à chaque $\mathfrak{T}$, non pas les valeurs en un voisinage, mais sur une certaine variété continue, fermée, à $(n-1)$ dimensions, entourant $\mathfrak{T}$, à distance non nulle de $\mathfrak{T}$. On obtient, des résultats qui n'exigent aucune restriction à la classe des $f(P)$.

1. Soient $f(P)$ une fonction réelle, uniforme et finie du point P de l'espace euclidien $\mathcal{E}^{(n)}$ à $n > 1$ dimensions, $\rho > 0$ une constante donnée, E un ensemble de points de $\mathcal{E}^{(n)}$, $\mathcal{J}(\mathfrak{T})$ une certaine variété attachée à $\mathfrak{T} \in \mathcal{E}^{(n)}$ et satisfaisant aux postulats :

(i) Sur chaque demi-droite issue de $\mathfrak{T}$, il y a un $P \in \mathcal{J}(\mathfrak{T})$ et un seul;

(ii) La distance $d(P, \mathfrak{X})$ est fonction continue de P;

(iii) Il y a $\rho \leqq d(P, \mathfrak{X}) \leqq 2\rho$.

Soit, pour toute paire de points P_1, P_2, $0 < d(P_1, P_2) < \rho$ ou $d(P_1, P_2) > 2\rho$; alors si $P_1 \in E$, $P_2 \in E$, on dit que E est *distancé* $L(\rho)$ et si $P_1 \in E_1$, $P_2 \in E_2$, on dit que E_1, E_2 sont *écartés* $L(\rho)$ *entre eux*.

Une famille de variétés $\mathcal{J}(\mathfrak{X})$ correspondant univoquement aux $\mathfrak{X} \in E$ sera désignée par $\mathcal{F}(\rho, E) \equiv \mathcal{F}$ et deux de ces familles par $\mathcal{F}_1(\rho, E_1)$, $\mathcal{F}_2(\rho, E_2)$. On pose

$$(1) \qquad \mathfrak{X}_1 \in E_1, \quad \mathfrak{X}_2 \in E_2, \quad \mathcal{J}_1 \equiv \mathcal{J}_1(\mathfrak{X}_1) \in \mathcal{F}_1, \quad \mathcal{J}_2 \equiv \mathcal{J}_2(\mathfrak{X}_2) \in \mathcal{F}_2,$$

les points de $\mathcal{J}_1$, $\mathcal{J}_2$ appartenant à $\mathcal{E}^{(n)}$. On a

α. Lemme. — *Si* $\rho < d(\mathfrak{X}_1, \mathfrak{X}_2) < 2\rho$, *on a* $\mathcal{J}_1(\mathfrak{X}_1) \cap \mathcal{J}_2(\mathfrak{X}_2) \neq 0$.

Une suite finie de certains points (*nœuds*) $P_0, P_1, \ldots, P_i, \ldots$ de E, est une *chaîne*, reliant des points donnés de E, si les $d(P_i, P_{i+1})$ vérifient certaines conditions. Un E est dit *enchaîné* (ρ), si toute paire $P \in E$, $P^\star \in E$ est reliée par une chaîne $\mathcal{L}^1$ de E, où

$$(2) \qquad \rho < d(P_i, P_{i+1}) < 2\rho \qquad (i = 0, 1, \ldots, r-1, r > 0).$$

β. Lemme. — *Si* E *est partout dense, il est enchaîné* (ρ).

On désigne par $\varepsilon > 0$, $\eta > 0$, des constantes arbitraires, Δ_n un intervalle à n dimensions, $S^n(P_0, r) \equiv S^n$, $\bar{S}^n(P_0, r)$ des sphères, ouverte, fermée à n dimensions, de centre P_0, rayon r,

$$(3) \qquad \Delta_n^\star \equiv \Delta_n^\star(\mathfrak{X}) \equiv S^n(\mathfrak{X}, \eta).$$

On considère une certaine classe $\mathcal{A}$, complètement additive et héréditaire d'ensembles E, dont aucun n'est égal à un intervalle Δ_n, on dit que E est *de classe* $\mathcal{A}$. Un E qui n'est pas de classe $\mathcal{A}$ est dit *de classe* $\mathcal{B}$ et si son complémentaire, en un Δ_n, n'est pas de classe $\mathcal{A}$, il est dit *de classe* $\mathcal{C}$ *en* Δ_n.

γ. Lemme. — *Pour des* ε, $\Delta_n^\star$, $f(P)$ *donnés, il existe un* $\Delta_n \subset \Delta_n^\star$ *et des ensembles* $B \subset \Delta_n$ *de classe* $\mathcal{B}$, C *de classe* $\mathcal{C}$ *en* Δ_n, *tels que* $P' \in B$, $P'' \in C$ *impliquent*

$$(4) \qquad f(P') > f(P) - \varepsilon.$$

Soit $\mathcal{Y}$ l'ensemble des valeurs de $f(P)$ sur $\mathcal{J}(\mathfrak{X})$; on désigne les bornes finies ou non, supérieure, resp. inférieure de $\mathcal{Y}$, par $M(f, \mathfrak{X}, \mathcal{J})$ resp. $m(f, \mathfrak{X}, \mathcal{J})$, dites *maximum*, resp. *minimum*, *de* $f(P)$ *en* $\mathfrak{X}$, *à distance*. Lorsque ces bornes sont finies pour chaque $\mathcal{J}(\mathfrak{X})$ de toute famille $\mathcal{F}(\rho, \mathcal{E}^{(n)})$, on dit que $f(P)$ est *bornée* (ρ).

2. Soit dorénavant $f(P)$ une fonction réelle, uniforme, bornée (ρ). On considère, par rapport à des familles $\mathcal{F}_1(\rho, E_1)$, $\mathcal{F}_2(\rho, E_2)$ données, des propriétés ponctuelles (*à distance*) de $f(P)$, auxquelles correspondent, respective-

ment, les ensembles

(5) $F_1 = \{\mathcal{P} \mid f(\mathcal{P}) \geqq M(f, \mathcal{P}, \mathcal{J}_1)\}$, $F_2 = \{\mathcal{P} \mid f(\mathcal{P}) \leqq m(f, \mathcal{P}, \mathcal{J}_2)\}$,

(6) $G_1 = \{\mathcal{P} \mid f(\mathcal{P}) > M(f, \mathcal{P}, \mathcal{J}_1)\}$, $G_2 = \{\mathcal{P} \mid f(\mathcal{P}) < m(f, \mathcal{P}, \mathcal{J}_2)\}$,

(7) $F_0 = \{\mathcal{P} \mid m(f, \mathcal{P}, \mathcal{J}_2) < f(\mathcal{P}) < M(f, \mathcal{P}, \mathcal{J}_1)\}$.

On pose

(8) $F = F_1 \cup F_2$, $F_{12} = F_1 \cap F_2$, $G_{12} = G_1 \cap G_2$, $H_{12} = G_1 \cap F_2$, $H_{21} = F_1 \cap G_2$.

On dit que $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$ de (1) sont *complètement distinctes*, si $\mathcal{J}_1 \in \mathcal{F}_1$, $\mathcal{J}_2 \in \mathcal{F}_2$ impliquent $\mathcal{J}_1 \cap \mathcal{J}_2 = 0$, un $\mathcal{P}$ est dit *point de séparation* de $f(P)$ par rapport à ces $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$, si l'on a $\mathcal{P} \in G_{12}$. Il y a

I. *L'ensemble des points de séparation de* $f(\mathcal{P})$, *par rapport aux familles complètement distinctes* $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$ *est distancé* $L(\rho)$.

II. *Les ensembles* G_{12}, H_{12} *et* H_{21} *sont distancés* $L(\rho)$.

III. *Si* $f(P)$ *est univalente*, F_{12} *est distancé* $L(\rho)$.

IV. *Si* F_{12} *est enchaîné* (ρ), $f(P)$ *est constante sur* F_{12}.

V. *Si* $f(P)$ *est constante sur la réunion des ensembles de la paire* F_1, G_2 (*resp. de* G_1, F_2 *ou resp. de* G_1, G_2) *les ensembles de la paire* (*respective*) *sont écartés* $L(\rho)$ *entre eux*.

Un E est dit *de genre* $\mathcal{B}$ *en* $\mathcal{E}^{(n)}$ (ou en $\mathcal{S}^n$), s'il est de classe $\mathcal{B}$ en tout $\Delta_n \subset \mathcal{E}^{(n)}$ (ou $\Delta_n \subset \mathcal{S}^n$). Un $\mathcal{P} \in \mathcal{E}^{(n)}$ est dit *d'espèce* $\mathcal{B}$, *relativement à* E, s'il est de classe $\mathcal{B}$ en tout $\Delta_n(\mathcal{P})$.

Si $\mathcal{V}_\eta$ est une famille de $\Delta_n^*(\mathcal{P})$, (3), univoque, pour η donné, en $\mathcal{P} \in \mathcal{E}^{(n)}$, l'on peut distinguer (par l'axiome du choix) en chaque $\Delta_n^* \in \mathcal{V}_\eta$ un $\mathcal{P}^0$, ainsi qu'un $\Delta_n^0(\mathcal{P}) \equiv \Delta_n(\mathcal{P}^0) \subset \Delta_n^*$ dit *quasi-voisinage de* $\mathcal{P}$, attaché à $\mathcal{V}_\eta$ et soit $\mathcal{Q}(\mathcal{V}_\eta)$ leur famille.

Un ensemble E est dit *quasi de genre* $\mathcal{C}$ *en* $\mathcal{E}^{(n)}$, lorsque pour tout η et pour (au moins) une famille $\mathcal{Q}(\mathcal{V}_\eta)$ de quasi-voisinages $\Delta_n^0(\mathcal{P})$, le complémentaire cE de E est de classe $\mathcal{A}$ en tout $\Delta_n^0(\mathcal{P}) \in \mathcal{Q}(\mathcal{V}_\eta)$. On a

VI. *Si les ensembles* F_1, F_2 *sont de genre* $\mathcal{B}$ *en* $\mathcal{E}^{(n)}$ *et leur réunion* F *est quasi de genre* $\mathcal{C}$ *en* $\mathcal{E}^{(n)}$, $f(P)$ *prend une valeur constante sur* F, *lorsqu'on en néglige un ensemble de classe* $\mathcal{A}$.

VII. *Si* $f(P)$ *est univalente sur* F, *lorsqu'on en néglige un ensemble de classe* $\mathcal{A}$ *et si* F_1, F_2 *sont de genre* $\mathcal{B}$ *en* $\mathcal{E}^{(n)}$, *il existe en chaque sphère fermée* $\overline{S}^n(P_0, 3\rho)$, $P_0 \in \mathcal{E}^{(n)}$, *un ensemble de classe* $\mathcal{B}$, *de points d'espèce* $\mathcal{B}$, *relativement au complémentaire* F_0 *de* F.

3. Indications pour la démonstration des propriétés précédentes : α résulte de l'application du théorème de Jordan (de séparation du plan en domaines) à la configuration, obtenue par une section bi-dimensionnelle π de $\mathcal{E}^{(n)}$, telle que $\mathcal{P}_1 \in \pi$, $\mathcal{P}_2 \in \pi$; β résulte de la construction d'une chaîne $\mathcal{L}^1$; γ résulte de propriétés appartenant au maximum de $f(P)$ au voisinage de $\mathcal{P}$, lorsqu'on néglige les $\mathcal{A}$ (Baire).

On démontre I — V en construisant des chaînes $\mathcal{L}^1$ reliant des points quelconques $\mathfrak{X}_0$, $\mathfrak{X}_\omega$ de E_1, E_2 par des nœuds de $E = E_1 \cup E_2$. En s'appuyant sur α on *complète* $\mathcal{L}^1$, en y introduisant entre P_i, P_{i+1} un nœud *intermédiaire* $P_{i,i+1} \in \mathcal{J}_1(P_i) \cap \mathcal{J}_2(P_{i+1})$, ce qui définit une chaîne $\mathcal{L}^2$. En identifiant, selon le cas, E_1, E_2 à des ensembles de (5), (6), (8) on obtient — par exemple — en vertu des définitions,

$$P_i \in E_1 = F_1, \qquad P_{i+1} \in E_2 = F_2 \quad \rightarrow \quad f(P_i) \geqq f(P_{i,i+1}), \qquad f(P_{i,i+1}) \geqq f(P_{i+1}).$$

La transitivité de telles relations, le long de $\mathcal{L}^2$, entraîne alors $f(\mathfrak{X}_0) \geqq f(\mathfrak{X}_\omega)$ et, d'une façon analogue, $f(\mathfrak{X}_\omega) \geqq f(\mathfrak{X}_0)$, donc $f(\mathfrak{X}_0) = f(\mathfrak{X}_\omega)$, etc.

Même méthode pour démontrer VI et VII, en invoquant les propriétés des classes $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$. On considère une chaîne $\mathcal{L}^3$, obtenue de $\mathcal{L}^1$, en remplaçant chaque nœud P_i de $\mathcal{L}^1$ par deux nœuds $P'_i \in E_1$, $P''_i \in E_2$, appartenant au même quasi-voisinage $\Delta^0_n(P_i)$ d'une famille $Q(\mathcal{V}_\eta)$, choisis — selon γ — pour satisfaire à des conditions (4). On complète $\mathcal{L}^3$ par des nœuds intermédiaires entre P''_i et P'_i, comme ci-dessus et l'on obtient une chaîne $\mathcal{L}^4$. Or, si η est assez petit, en (3), $d(P''_i, P'_i)$ satisfait encore à (2).

On aura alors des inégalités, telles que (par exemple)

$$f(P'_i) > f(P''_i) - \varepsilon, \qquad f(P''_i) \geqq f(P'_{i+1}),$$

dont la première résulte de ce que cE est de classe $\mathcal{A}$ en $\Delta^0_0(P_i)$, ce qui, pour $\mathfrak{X}_0 \in E_1$, $\mathfrak{X}_\omega \in E_1$ donne par transitivité le long de $\mathcal{L}^4$, $f(\mathfrak{X}_0) > f(\mathfrak{X}_\omega) - m\varepsilon$, où ε est arbitraire, m fini, donc $f(\mathfrak{X}_0) \geqq f(\mathfrak{X}_\omega)$, etc., $f(P)$ est constante sur E_1 et de même sur E_2 ; ces valeurs se réduisent à une seule, en vertu de γ, ce qui donne VI. On a VII, en invoquant VI et les propriétés des $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une transformation linéaire des fréquences observées dans les grands échantillons non exhaustifs, de taille fixée, et extraits au hasard d'une urne à k catégories.* Note de M. **Roger Huron**, présentée par M. Henri Villat.

A. *Préliminaires.* — Les p_i sont des nombres positifs tels que $\sum_{i=1}^{i=k} p_i = 1$. Nous posons :

$$S_\lambda = \sum_{i=1}^{i=\lambda} p_i; \qquad I_\lambda = \frac{1}{S_\lambda};$$

on a

$$(1) \qquad 1 + \sum_{i=\mu}^{i=k} p_i I_{i-1} I_i = I_{\mu-1}.$$

$[A]_k$ est la matrice carrée d'ordre k dont les éléments a_{ij} (i indice des lignes, j indice des colonnes) sont définis de la manière suivante :

pour $i \geq j$ avec $i \neq k$: $a_{ij} = p_{i+1}$ $(j = 1, 2, \ldots, i)$
pour $i = k$: $a_{ij} = a_{kj} = 1$
pour $j = i + 1$: $a_{ij} = a_{i,i+1} = -S_i$
pour $j > i + 1$: $a_{ij} = 0$

$[B]_k$ est la matrice carrée d'ordre k dont les éléments b_{ij} sont définis de la manière suivante :

$$b_{11} = I_2, \qquad b_{ik} = p_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, k),$$
$$b_{i,i-1} = -I_2 \qquad (i = 1, 2, \ldots, k).$$

Dans les autres cas et si $j > i$: $b_{ij} = p_i I_j I_{j+1}$; si $j < i$: $b_{ij} = 0$.

On vérifie que

$$[B]_k = [A]_k^{-1}. \tag{2}$$

B. *Transformation linéaire des fréquences observées.* — Considérons une urne à k catégories et désignons par X_i la variable aléatoire représentant le nombre possible d'arrivées d'une boule de la catégorie i en n tirages non exhaustifs ; p_i désigne maintenant la proportion dans l'urne des boules de la catégorie i. D'après les résultats publiés dans une Note précédente [1] les variables aléatoires :

$$\zeta_i = \frac{p_{i+1}(X_1 + X_2 + \ldots + X_i) - S_i X_{i+1}}{\sqrt{n p_{i+1} S_i S_{i+1}}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, k-1) \tag{3}$$

sont indépendantes et suivent, pour n grand, des normales réduites.

(1), et la relation $X + X + \ldots + X = n$ peuvent s'écrire

$$[A]_k [X_1, X_2, \ldots, X_k]' = [C_1 \zeta_1, C_2 \zeta_2, \ldots, C_{k-1} \zeta_{k-1}, n]' \tag{4}$$

où C_1 est le dénominateur de ζ_i dans (3). Il résulte de (2) que :

$$[X_1, X_2, \ldots, X_k]' = [B]_k [C_1 \zeta_1, C_2 \zeta_2, \ldots, C_{k-1} C_{k-1}, n], \tag{5}$$

(5) *est la transformation que nous avons annoncée ;* par exemple pour $k = 4$ elle s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = n p_1 + p_1 \sqrt{\dfrac{n p_2}{S_1 S_2}} \zeta_1 + p_1 \sqrt{\dfrac{n p_3}{S_2 S_3}} \zeta_2 + p_1 \sqrt{\dfrac{n p_4}{S_3 S_4}} \zeta_3, \\ X_2 = n p_2 - S_1 \sqrt{\dfrac{n p_2}{S_1 S_2}} \zeta_1 + p_2 \sqrt{\dfrac{n p_3}{S_2 S_3}} \zeta_2 + p_2 \sqrt{\dfrac{n p_4}{S_3 S_4}} \zeta_3, \\ X_3 = n p_3 \qquad\qquad - S_2 \sqrt{\dfrac{n p_3}{S_2 S_3}} \zeta_2 + p_3 \sqrt{\dfrac{n p_4}{S_3 S_4}} \zeta_3, \\ X_4 = n p_4 \qquad\qquad\qquad - S_3 \sqrt{\dfrac{n p_4}{S_3 S_4}} \zeta_3. \end{array} \right. \tag{6}$$

C. *Applications.* — Comme il a été montré dans la Note signalée ci-dessus, les variables ζ_i permettent l'analyse du χ^2. D'une manière plus générale les formules (5) facilitent l'étude de toute fonction des fréquences observées. Nous

ne parlerons ici que du cas le plus simple. Considérons la variable aléatoire :

$$(7) \qquad Z = \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \ldots + \alpha_\mu X_\mu \qquad (\mu \leqq k).$$

Les X_i ne sont pas des variables aléatoires indépendantes; les formules (5) donnent d'ailleurs immédiatement $\text{Cov}(X_i X_j) = -np_i p_j$; mais ces formules montrent en même temps que Z est une combinaison linéaire des variables aléatoires ζ_i qui, elles, comme nous l'avons dit, sont indépendantes et normales. Z suit donc une loi normale dont la variance s'écrit

$$(8) \qquad V(Z) = \sum_{\lambda=2}^{\lambda=\mu} (\Sigma_\lambda - \alpha_\lambda S_\lambda)^2 \frac{p_\lambda}{S_{\lambda-1} S_\lambda} + \left(\sum_{\lambda=i+1}^{\lambda=k} \frac{p_\lambda}{S_{\lambda-1} S_\lambda} \right) \Sigma_\mu^2,$$

en posant

$$\Sigma_\lambda = \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \ldots + \alpha_\lambda p_\lambda.$$

D'après (1) le dernier terme de (8) est égal à : $(I_\mu - 1)\Sigma_\mu^2$; le premier terme est une forme quadratique Φ_μ des variables : $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_\mu$. On vérifie que $(1/2)(\partial\Phi/\partial i) = p_i(\alpha_i - I_\mu \Sigma_\mu)$. Il résulte alors de l'identité d'Euler que :

$$(9) \qquad V(Z) = n \left(\sum_{i=1}^{i=\mu} p_i \alpha_i^2 - \Sigma_\mu^2 \right),$$

qui est une formule donnée par R. A. Fisher. Nous développerons ailleurs ([2]) d'autres applications à la statistique et à la génétique mathématiques.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2047.
([2]) *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 4e série, **20**, 1956.

HYDRAULIQUE. — *Recherches expérimentales sur l'amortissement des intumescences dans les canaux découverts.* Note (*) de M. **Jean Nougaro**, présentée par M. Léopold Escande.

Calcul de l'amortissemement d'une intumescence pour un canal en pente. Vérifications expérimentales de la méthode de calcul proposée.

Dans une Note récente ([1]), nous avons indiqué une méthode de calcul permettant de déterminer, pour un canal à fond horizontal, l'amortissement de la hauteur d'eau d'une intumescence positive, en considérant l'influence de la rugosité des parois du canal.

Si l'on considère un canal ayant une pente du fond i, on aboutit à une relation identique à celle que nous avons indiquée

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{W - W_1}{W_0},$$

en supposant une manœuvre faisant passer le débit de la valeur Q_0 (vitesse

moyenne W_0) à Q_1 (vitesse moyenne W_1). W représente la vitesse au point considéré où une intumescence h a subi un amortissement Δh.

Seul, le calcul de la vitesse W varie. En effet, il n'est plus possible de négliger le décalage des caractéristiques provenant de l'introduction dans la construction graphique de la pente du fond et des pertes de charge. Il suffit de déterminer d'après la pente des droites caractéristiques la distance verticale les séparant, puis d'écrire que cette valeur est égale au décalage défini ci-dessus, c'est-à-dire

$$\frac{Sg}{L(a^2-W^2)}\left[i-\frac{W^2}{C^2R}\right]\Delta x,$$

les notations étant identiques à celles de la Note rappelée précédemment [1].

Cette détermination peut se faire très aisément d'une manière graphique (*fig.* 1).

Nous avons effectué diverses vérifications de la méthode de calcul proposée dans notre précédente Note et de son extension aux canaux en pente.

1. Canal a section rectangulaire et radier horizontal. — Nous avons effectué des constructions graphiques pour étudier la coupure instantanée et totale d'un débit Q_0 dans les trois hypothèses suivantes :

a. largeur, $L = 1$ m; tirant d'eau initial, $H_0 = 1$ m; longueur du canal, $l = 400$ m; débit, $Q_0 = 1$ m³/s.

b. largeur, $L = 3$ m; tirant d'eau initial, $H_0 = 4$ m; longueur du canal, $l = 2000$ m; débit, $Q_0 = 10$ m³/s.

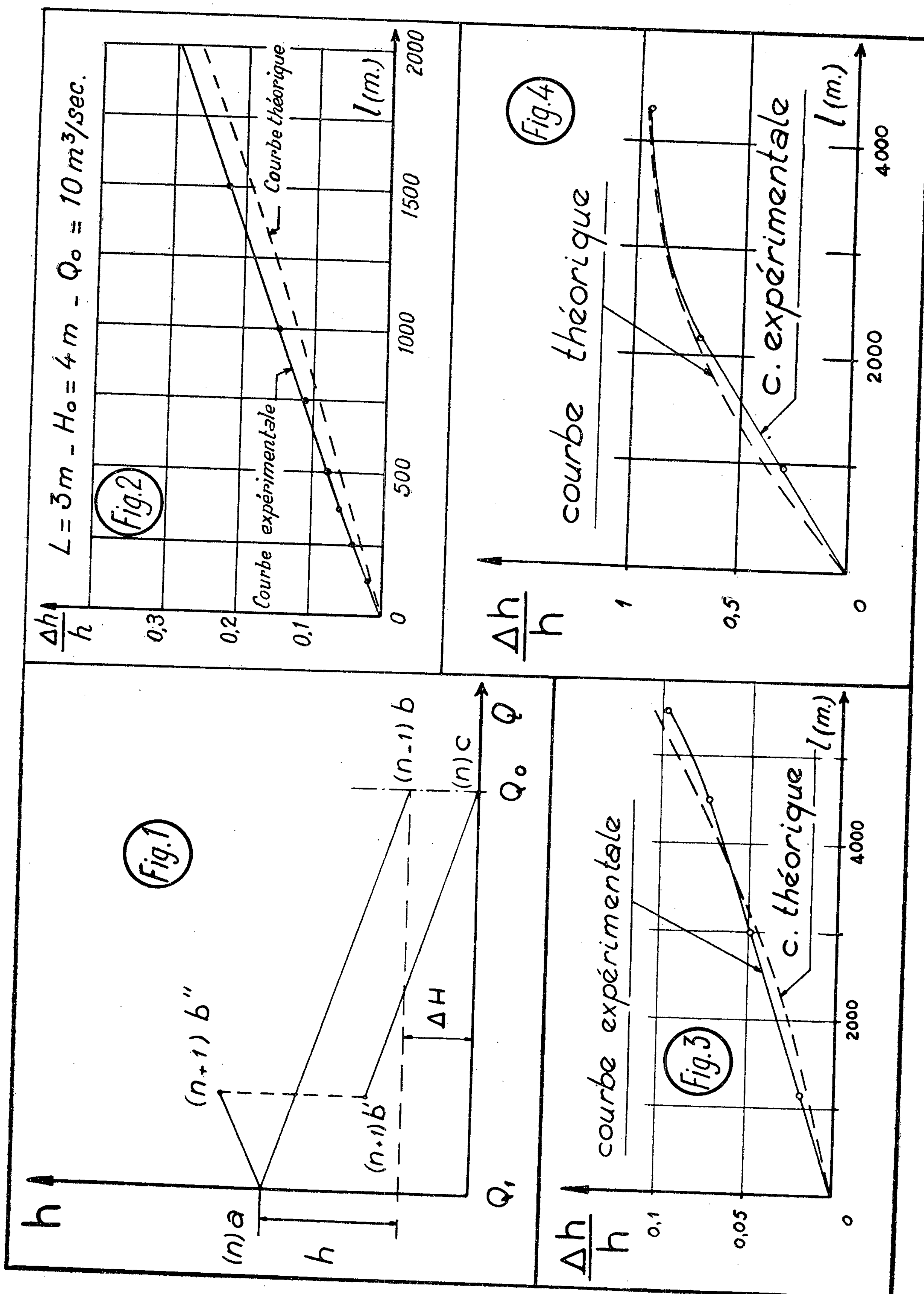
c. largeur, $L = 5$ m; tirant d'eau initial, $H_0 = 5$ m; longueur du canal, $l = 4000$ m; débit, $Q_0 = 25$ m³/s.

Dans les trois cas, la perte de charge est caractérisée par la valeur suivante du coefficient de Chézy $C = 70$.

La concordance entre les valeurs théoriques déduites de nos relations et les valeurs expérimentales est pratiquement acceptable comme le montre la figure 2, relative au deuxième cas.

2. Canal a section trapézoïdale et radier en pente. — Deux vérifications ont été effectuées; l'une se rapporte à des essais sur modèle réduit, l'autre à des enregistrements d'une intumescence se progageant dans le canal d'amenée d'une usine hydroélectrique.

a. Canal d'amenée de l'usine de Palaminy (*modèle réduit*). — Nous avons étudié sur un modèle réduit à l'échelle 3/100ᵉ l'arrêt instantané et total du débit maximum $Q_0 = 130$ m³/s dans le canal d'amenée d'une longueur de 5 702 m dont le radier, avec une pente uniforme de 15 cm/km, passe de la cote amont 252,65 à la cote aval 251,78. Les conditions initiales correspondent à une ligne d'eau d'un régime graduellement varié dont les cotes extrêmes sont les suivantes : cote amont, 259,40; cote aval, 259,21. La perte de charge est calculée avec le coefficient de Strickler, $K = 57$.


Fig.1
h
(n)a
h
(n+1) b''
(n+1)b'
ΔH
(n-1) b
(n)c
Q₀
Q
Q₁
Fig.2
L = 3m - H₀ = 4m - Q₀ = 10 m³/sec.
Δh/h
0,3
0,2
0,1
0
500
1000
1500
2000
l (m.)
Courbe théorique
Courbe expérimentale
Fig.3
Δh/h
0,1
0,05
0
2000
4000
l (m.)
courbe expérimentale
c. théorique
Fig.4
Δh/h
1
0,5
0
2000
4000
l (m.)
courbe théorique
c. expérimentale

Les résultats déduits des relations théoriques et des enregistrements expérimentaux sont reproduits sur la figure 3.

b. Canal d'amenée de l'usine de Pébernat. — Le canal d'amenée de l'usine de Pébernat, long de 4 338 m, a une pente de 0,419 m/m. La section est trapézoïdale, la largeur au radier étant 5,45 m et le fruit des berges 1/1. Le canal comporte à l'extrémité aval un déversoir de décharge : de ce fait, bien que l'arrêt instantané des turbines corresponde à une coupure totale du débit qu'elles absorbent, le débit à l'extrémité du canal varie suivant une loi complexe que met d'ailleurs en évidence la construction graphique.

Les conditions initiales sont les suivantes : débit de fonctionnement : $Q_0 = 47,35$ m³/s; tirant d'eau uniforme : $H_0 = 2,87$ m.

La perte de charge a une valeur du coefficient de Strickler, K = 70, la figure 4 fournit la comparaison entre les résultats théoriques et les résultats déduits des enregistrements graphiques.

En conclusion, la bonne concordance mise en évidence par les diverses vérifications expérimentales, justifie les relations et la méthode de calcul proposées.

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1263.

HYDRAULIQUE. — *Détermination théorique du profil d'un déversoir en paroi mince réalisant une loi de débit imposée.* Note (*) de M. **Louis Hugues**, transmise par M. Léopold Escande.

On néglige les contractions dues à la traversée du déversoir, ce qui revient à admettre que les particules liquides traversent normalement la section de l'échancrure dans laquelle Ox est horizontal (seuil) et Oz vertical ascendant. On postule qu'en tout point de la section du déversoir la pression est constante et égale à la pression atmosphérique, et l'on pose, conformément à la formule de Torricelli, que la vitesse dans le filet liquide qui amène l'eau à l'élément vertical d'aire : $dS = 2x\,dz$ (profil symétrique par rapport à Oz) est déterminée par la distance $(H - z)$ qui sépare, de la surface libre, l'élément considéré; sa valeur étant $\sqrt{2g(H-z)}$, le débit Q a pour expression :

$$Q = 2\sqrt{2g}\int_0^H f(z)\sqrt{H-z}\,dz,$$

dans laquelle : $x = f(z)$ est la fonction inconnue, à déterminer par la condition : $Q = 2\sqrt{2g}\,\varphi(H)$.

La forme $x = f(z)$ du profil est, dès lors, solution de l'équation intégrale

linéaire

$$\varphi(\mathrm{H})=\int_0^{\mathrm{H}} f(z)\sqrt{\mathrm{H}-z}\,dz. \tag{1}$$

Cette équation, de Volterra, de première espèce, voisine de l'équation fonctionnelle d'Abel, peut se résoudre par une méthode analogue.

Précisons que $\varphi(\mathrm{H})$ est une fonction donnée, continue dans un intervalle $(0, a)$, a étant positif. La fonction $f(z)$ est continue par hypothèse dans le même intervalle sauf peut-être pour $z=0$, mais l'intégrale $\int_0^{\mathrm{H}} f(z)\sqrt{\mathrm{H}-z}\,dz$ est supposée convergente pour $z=0$.

Dans ces conditions, le second membre de (1) tendant vers zéro avec H, il doit en être de même pour le premier, et $\varphi(0)=0$, condition évidemment satisfaite pour un déversoir.

Multiplions les deux membres de (1) par $\sqrt{\alpha-\mathrm{H}}$, $0<\alpha<a$, et intégrons les deux membres de la nouvelle équation entre 0 et α. Il vient

$$\psi(\alpha)=\int_0^{\alpha}\varphi(\mathrm{H})\sqrt{\alpha-\mathrm{H}}\,d\mathrm{H}=\int_0^{\alpha}d\mathrm{H}\int_0^{\mathrm{H}} f(z)\sqrt{(\alpha-\mathrm{H})(\mathrm{H}-z)}\,dz. \tag{2}$$

Le dernier membre représente l'intégrale double $\iint f(z)\sqrt{(\alpha-\mathrm{H})(\mathrm{H}-z)}\,dz\,d\mathrm{H}$ étendue au champ triangulaire limité par les droites $z=\mathrm{H}$, $z=0$, $\mathrm{H}=\alpha$. On peut donc l'écrire sous la forme suivante

$$\int_0^{\alpha}d\mathrm{H}\int_0^{\mathrm{H}} f(z)\sqrt{(\alpha-\mathrm{H})(\mathrm{H}-z)}\,dz=\int_0^{\alpha}f(z)\,dz\int_z^{\alpha}\sqrt{(\alpha-\mathrm{H})(\mathrm{H}-z)}\,d\mathrm{H}. \tag{3}$$

L'intégrale $\mathrm{R}(\alpha, z)=\int_z^{\alpha}\sqrt{(\alpha-\mathrm{H})(\mathrm{H}-z)}\,d\mathrm{H}$ se calcule immédiatement en posant $\mathrm{H}=z\cos^2\varphi+\alpha\sin^2\varphi$; on obtient $\mathrm{R}(\alpha, z)=(\pi/8)(\alpha-z)^2$.

L'équation (2) prend la forme

$$\psi(\alpha)=\int_0^{\alpha}\varphi(\mathrm{H})\sqrt{\alpha-\mathrm{H}}\,d\mathrm{H}=\frac{\pi}{8}\int_0^{\alpha}(\alpha-z)^2 f(z)\,dz. \tag{4}$$

Les deux membres sont nuls pour $\alpha=0$, en sorte que l'égalité (4) entraîne celle des dérivées

$$\psi'(\alpha)=\frac{1}{2}\int_0^{\alpha}\frac{\varphi(\mathrm{H})\,d\mathrm{H}}{\sqrt{\alpha-\mathrm{H}}}=\frac{\pi}{4}\int_0^{\alpha}(\alpha-z)f(z)\,dz. \tag{5}$$

Les deux membres de (5) étant nuls pour $\alpha=0$, les dérivées sont égales,

$$\begin{aligned}\psi''(\alpha)&=\frac{1}{2}\int_0^{\alpha}\frac{\varphi(\mathrm{H})+2\mathrm{H}\varphi'(\mathrm{H})}{2\alpha\sqrt{\alpha-\mathrm{H}}}\,d\mathrm{H}\\&=\frac{1}{2}\int_0^{\alpha}\frac{\varphi'(\mathrm{H})\,d\mathrm{H}}{\sqrt{\alpha-\mathrm{H}}}-\frac{1}{2\alpha}\Big|\varphi(\mathrm{H})\sqrt{\alpha-\mathrm{H}}\Big|_0^{\alpha}=\frac{\pi}{4}\int_0^{\alpha}f(z)\,dz.\end{aligned} \tag{6}$$

Par hypothèse, $\varphi(0) = 0$, ce qui réduit l'équation (6) à la suivante :

$$(7) \qquad \psi''(\alpha) = \frac{1}{2}\int_0^\alpha \frac{\varphi'(H)\,dH}{\sqrt{\alpha - H}} = \frac{\pi}{4}\int_0^\alpha f(z)\,dz.$$

Enfin, les deux membres de (7) étant nuls pour $\alpha = 0$, la dérivation des deux membres donne

$$(8) \qquad \psi'''(\alpha) = \frac{1}{2}\int_0^\alpha \frac{\varphi'(H) + 2H\varphi''(H)\,dH}{2\alpha\sqrt{\alpha - H}}$$

$$= \frac{1}{2}\int_0^\alpha \frac{\varphi''(H)\,dH}{\sqrt{\alpha - H}} - \frac{1}{2\alpha}\left|\varphi'(H)\sqrt{\alpha - H}\right|_0^\alpha = \frac{\pi}{4}f(\alpha).$$

En remplaçant α par z, l'équation (8) donne la fonction $f(z)$ cherchée,

$$(9) \quad f(z) = \frac{4}{\pi}\psi'''(z) = \frac{1}{\pi}\int_0^z \frac{\varphi'(H) + 2H\varphi''(H)\,dH}{z\sqrt{z - H}} = \frac{2}{\pi}\left[\frac{\varphi'(0)}{\sqrt{z}} + \int_0^z \frac{\varphi''(H)}{\sqrt{z - H}}\,dH\right].$$

Examinons le cas où $\varphi(H) = KH^n$, n désignant un nombre positif. On a

$$(10) \qquad f(z) = \frac{nK(2n-1)}{\pi}\int_0^z \frac{H^{n-1}\,dH}{z\sqrt{z - H}}.$$

En posant $t = H/z$ et $A_n = \int_0^1 t^{n-1}\,dt/\sqrt{1-t}$ l'équation (10) devient

$$(11) \qquad f(z) = \frac{nK(2n-1)}{\pi}A_n z^{n-\frac{3}{2}}.$$

L'intégrale eulérienne A_n est convergente pour $n > 0$, divergente pour $n \leqq 0$.

Pour $n > 1/2$, le profil existe ; il se réduit aux axes pour $n = 1/2$, tandis qu'il cesse d'exister pour $0 < n < 1/2$, car la portion de surface comprise entre les deux courbes $x = \pm f(z)$ devient une paroi au lieu d'une échancrure.

On donne quelques formes de profils déduites de (11).

1° $n = 1$; $\varphi(H) = KH$; $f(z) = C/\sqrt{z}$: déversoir proportionnel [1], irréalisable théoriquement, car la courbe possède une branche infinie asymptote à l'axe Ox (crête du profil).

2° $n = 3/2$; $\varphi(H) = KH^{3/2}$; $f(z) =$ const. : déversoir rectangulaire.

3° $n = 2$; $\varphi(H) = KH^2$; $f(z) = C\sqrt{z}$: déversoir parabolique d'axe vertical.

4° $n = 5/2$; $\varphi(H) = KH^{5/2}$; $f(z) = Cz$: déversoir triangulaire.

5° $n = 7/2$; $\varphi(H) = KH^{7/2}$; $f(z) = Cz^2$: déversoir parabolique d'axe horizontal [2].

On remarque enfin que, l'équation (1) étant linéaire, si $f_1(z)$ est la solution pour $\varphi_1(H)$ et $f_2(z)$ la solution pour $\varphi_2(H)$ $f(z) = f_1(z) + f_2(z)$ est la solution pour : $\varphi(H) = \varphi_1(H) + \varphi_2(H)$. En application de cette propriété d'additivité, la loi de débit du déversoir trapézoïdal : $f(z) = \pm(Cz + C')$ est

$$\varphi(H) = KH^{\frac{3}{2}} + K'H^{\frac{5}{2}}.$$

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) P. Morin, *Annales du Génie rural et de l'Hydraulique agricole.*, fasc. 73, doc. 73 *c*, Paris, 1953; Di Ricco, *Energia Elett.*, 1936, p. 567.

(2) Paton, *J. Roy. Tech. Coll.*, Glascow, janvier 1934.

ASTROPHYSIQUE. — *Constance des propriétés absorbantes de la matière interstellaire.* Note de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, transmise par M. André Danjon.

Dans un article récent, Johnson et Morgan signalent que, dans les régions très absorbantes du *Cygne*, la loi du rougissement interstellaire serait sensiblement différente de ce qu'elle est dans les autres régions de la Voie lactée (de *Céphée* à *Monoceros*). Nous allons montrer que leurs résultats peuvent s'expliquer également en admettant la constance des propriétés de la matière interstellaire.

Dans le système U, B, V, le rapport des excès de couleur

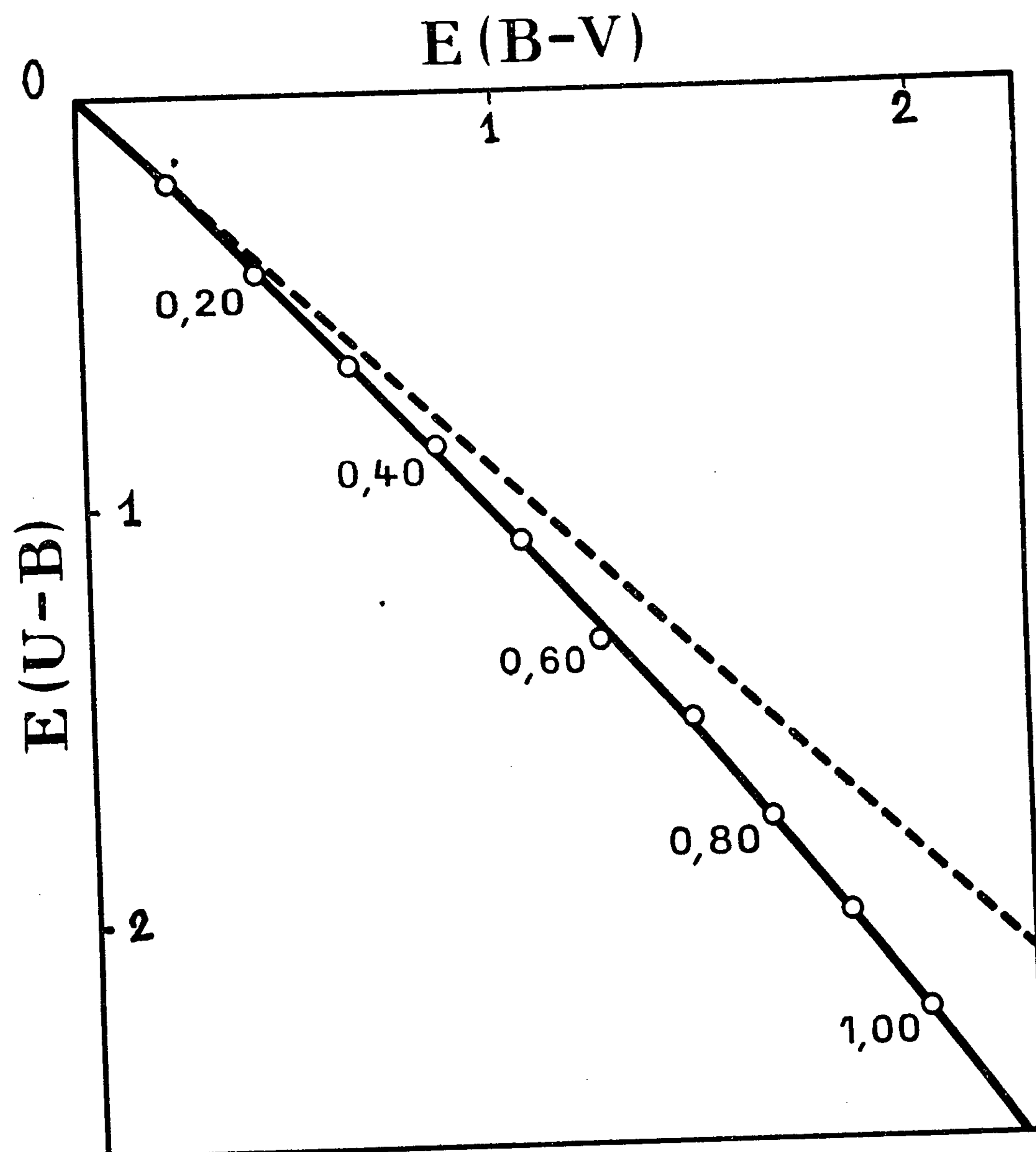
$$y = \frac{E(U-B)}{E(B-V)}$$

a été considéré jusqu'ici comme une constante qui ne dépend que de la longueur d'onde effective des filtres. Pour des étoiles peu rougies $y = 0{,}72$. Dans l'étude des étoiles O fortement rougies, Johnson et Morgan ont trouvé que ce rapport prenait des valeurs plus élevées : 0,81 et même 0,88 (1). Ces auteurs expliquent ce résultat en admettant que dans les régions où ces étoiles sont situées, la matière interstellaire est plus absorbante dans l'ultraviolet qu'on ne l'admettait jusqu'ici. Nous allons montrer que ce résultat est en réalité une conséquence de la largeur de la bande passante des filtres employés et que son explication ne nécessite pas de changer la loi d'absorption de la matière interstellaire.

Partant des courbes de réponse des systèmes filtres-cellule données par Morgan (2), nous calculons des grandeurs proportionnelles aux magnitudes U, B, V, par intégration graphique.

Pour ce calcul, l'étoile O a été assimilée à un corps noir à 50 000°K (ou à 100 000°K ce qui donne des résultats identiques). Puis nous supposons, entre cette étoile et l'observateur, interposé un nuage de matière interstellaire dont les propriétés absorbantes sont celles trouvées par Mlle Divan (3). Si la masse de matière absorbante est M et K_λ le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde λ, la densité optique du nuage est MK_λ. Nous calculons les excès de couleur $E(U-B)$ et $E(B-V)$ pour des valeurs croissantes de M, c'est-à-dire pour des rougissements croissants : la quantité $y = E(U-B)/E(B-V)$ que nous obtenons ainsi n'est pas constante et présente un domaine de variation très semblable à celui trouvé par Johnson et Morgan. Elle varie de 0,93 (faibles valeurs de M, c'est-à-dire faibles rougissements) à 1,10 (valeurs de M

voisines de 1, fort rougissement). Pour Johnson et Morgan y varie de 0,72 (faibles valeurs de M) à 0,88 (valeurs de M voisines de 1) (4).



Les nombres portés à côté des points représentent la masse de matière absorbante M.

La courbe représentant la variation des excès de couleur E(U — B) en fonction des excès de couleur E(B — V) que nous obtenons (*figure*) est très analogue à celle qu'ont publiée Johnson et Morgan (1); elle présente une courbure très nette. Pour la courbe de Johnson et Morgan, comme pour la courbe de la figure, le changement de pente pourrait être attribué à la variation de la longueur d'onde effective des filtres lorsque le rayonnement qui les traverse devient de plus en plus riche en rouge.

(1) *Ap. J.*, 122, 1955, p. 142.
(2) *Ap. J.*, 114, 1951, p. 122.
(3) *Annales d'Astrophysique*, 17, 1954, p. 456.
(4) Pour calculer M, dans le cas des mesures de Johnson et Morgan, on utilise la relation approchée $M = E_1 = E(B - V)/2$ (E_1 excès de couleur de Stebbins et Whitford).

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la théorie générale des champs quantifiés : opérateurs, équation d'évolution, représentation de Schrödinger.* Note de M. **Robert Potier**, présentée par M. Louis de Broglie.

A toute grandeur mécanique a relative à une particule unique P correspond, comme on le sait, une transformation infinitésimale $A\,du$ sur la fonction d'onde non superquantifiée, ψ de P. Par exemple, pour le moment orbital en projection sur un axe Δ, du est l'angle $d\varphi$ de rotation autour de Δ, etc.

On peut donc poser

$$\frac{d\psi}{du} = A\psi. \tag{1}$$

Cette transformation A peut être interprétée comme traduisant un changement du système de base dans (H), espace fonctionnel des états de P. Elle induit donc une transformation infinitésimale sur les tenseurs à indices covariants de (H). Le calcul donne

$$\left(\frac{d\Psi}{du}\right)_{k_1,k_2,\ldots k_n} = \sum_{i,k} a^k_{k_i}\Psi_{k_1,\ldots,k_{i-1},k,k_{i+1},\ldots,k_n}, \tag{2}$$

avec

$$a^h_k = \sum_l g^{l^*h}\langle \psi_l \,|\, A\psi_k\rangle. \tag{3}$$

Dans (2) et (3), nous conservons les notations de nos Notes précédentes ([1]), ([2]), ([3]), (2) définit un opérateur $\mathcal{A}$ tel que $(d\Psi/du) = \mathcal{A}\Psi$, $\mathcal{A}$ est l'opérateur superquantifié qui correspond à A.

On peut généraliser un tel mode de formation à partir de A quelconque, même si l'on ne part pas d'une transformation infinitésimale. (2) conserve manifestement le caractère soit symétrique, soit antisymétrique de Ψ.

La valeur moyenne de la grandeur a sur le système superquantifié des particules P en nombre indéterminé est

$$\langle a\rangle = \langle \Psi \,|\, \mathcal{A}\Psi\rangle = \sum_{n,(k_1,\ldots,k_n)} \Psi^{k_1,\ldots,k_n}(\mathcal{A}\Psi)_{k_1,\ldots,k_n}. \tag{4}$$

Équation d'évolution d'un système. — Un système de particules de différentes sortes : P_1, P_2, ..., P_r est représenté par un vecteur d'état Ψ, qui est formé de tenseurs $\Psi_{n_1;n_2;\ldots;n_r}$ correspondant à toutes les valeurs entières, positives ou nulles de n_1, n_2, ..., n_r. $\Psi_{n_1;n_2;\ldots;n_r}$ est un tenseur à n_1 indices covariants de l'espace H_1 (des états de P_1), à n_2 indices covariants de H_2 (des états de P_2), etc.

Son caractère soit symétrique, soit antisymétrique par rapport à chaque groupe d'indices n_α dépend de la nature de la particule P_α (boson ou fermion). Une famille d'hypersurfaces σ du genre temps, dépendant d'un paramètre τ

étant définie dans l'espace-temps, on peut écrire

$$(5)\qquad \Psi_{(\tau_1)} = \Psi_{(\tau_0)} + \frac{1}{i}\iiiint_{\mathcal{D}} \mathcal{J}(\mathrm{M})\Psi(\tau_{\mathrm{M}})\, d\mathrm{M}^{(4)}$$

ou bien

$$(6)\qquad i\frac{d\Psi}{d\tau} = \left(\iiint_{\sigma} \mathcal{J}(\mathrm{M})\, f(\mathrm{M})\, d\sigma\right)\Psi,$$

avec

$$d\mathrm{M}^{(4)} = f(\mathrm{M})\, d\sigma\, d\tau.$$

$\mathcal{D}$ est le domaine d'univers compris entre $\sigma(\tau_0)$ et $\sigma(\tau_1)$, $d\mathrm{M}^{(4)}$ l'élément infinitésimal de quadrivolume, M un instant-point quelconque de $\mathcal{D}$, et τ_{M} le paramètre de l'hypersurface $\sigma(\tau_{\mathrm{M}})$ passant par M. Les équations (6) ou (7), qui sont manifestement covariantes relativistes dès que $\mathcal{J}$ est un invariant, doivent conserver la valeur de :

$$(7)\qquad \langle \Psi \mid \Psi \rangle = \sum_{(n_1),(n_2),\ldots,(n_r)} \Psi^{n_1;\,n_2;\,\ldots;\,n_r}\Psi_{n_1;\,n_2;\,\ldots;\,n_r}.$$

D'où la condition bien connue

$$(8)\qquad \langle \mathcal{J}(\mathrm{M})\Psi \mid \Psi \rangle = \langle \Psi \mid \mathcal{J}(\mathrm{M})\Psi \rangle,$$

(8) est, en particulier, réalisée, si $\mathcal{J}(\mathrm{M})$ est construite comme suit, à partir des fonctions d'onde superquantifiées ψ de notre Note précédente [3]. $\mathcal{J}$ est un invariant relativiste, fonction linéaire de la fonction superquantifiée ψ_α de toute particule P_α du système. S'il existe une antiparticule P'_α de P_α, chaque composante de ψ_α qui figure dans $\mathcal{J}$ s'y trouve multipliée par une composante de $\tilde{\psi}_\alpha$.

L'expression de $\mathcal{J}$ est symétrique en ψ_α et $\tilde{\psi}_\alpha$. En outre, si l'on écrit l'expression formelle de $\mathcal{J}$ avec des fonctions ψ ordinaires (non superquantifiées), la substitution $\psi \to \bar{\psi}$ entraîne $\mathcal{J} \to \mathcal{J}^*$ ($\bar{\psi}$, fonction d'onde conjuguée au sens d'Élie Cartan, c'est-à-dire être géométrique de même loi de transformation que ψ, formé à partir de ψ^*).

Cette méthode de construction de $\mathcal{J}(\mathrm{M})$, qui redonne comme cas particulier les formes connues d'interaction photon-électron et nucléon-méson n'est pas la plus générale. Il peut, notamment, exister des interactions non linéaires en ψ.

Représentation de Schrödinger. — Si l'on prend pour surfaces $\sigma(\tau)$ des coupes de l'univers à temps constant, (6) devient

$$(9)\qquad \frac{i\,d\Psi}{dt} = \left(\iiint_{\sigma} \mathcal{J}(x, y, z, t)\, dx\, dy\, dz\right)\Psi = \mathcal{H}\Psi,$$

(9), est, comme (5) et (6), une équation d'évolution du système en représentation d'interaction. Considérons le développement des fonctions de base $\psi_{\alpha i}$

du corpuscule P_α dans l'espace H_α selon

$$\psi_{\alpha i}(t) = \sum_k C^k_{\alpha i}(t)\, \Psi_{\alpha k}(0), \tag{10}$$

(10) définit une transformation de toutes les bases dans tous les espaces H_α : le remplacement des $\psi_{\alpha i}(t)$ par les $\psi_{\alpha i}(0)$.

Le vecteur d'état Ψ, ensemble des tenseurs $\Psi_{n_1;\ldots;n_r}$ de H_1, H_2, ..., H_r, subit donc la transformation

$$\Psi = S\Psi', \tag{11}$$

S est aisément calculable, puisque les tenseurs $\Psi_{n_1;n_2;\ldots;n_r}$ ont la variance de produits de vecteurs. De (10) et (11) on tire

$$i\frac{d\Psi'}{dt} = -iS^{-1}\frac{dS}{dt}\Psi' + S^{-1}\mathcal{H}S\Psi'. \tag{12}$$

On voit facilement que $\mathcal{H}_0 = -iS^{-1}\,dS/dt$ est la somme de tous les $\mathcal{H}_{0\alpha}$ correspondant aux K_α de $id\psi_\alpha/dt = K_\alpha\psi_\alpha$ selon le processus de superquantification des opérateurs défini au début de la présente Note. Quant à $S^{-1}\mathcal{H}S$, il résulte du caractère tensoriel de $\mathcal{H}$ que c'est l'opérateur $\mathcal{H}'$ obtenu en remplaçant partout les $\psi_{\alpha k}(t)$ par les $\psi_{\alpha k}(0)$ dans l'expression de $\mathcal{H}$. Notre équation d'évolution devient donc

$$i\frac{d\Psi'}{dt} = \mathcal{H}_0\Psi' + \mathcal{H}'\Psi', \tag{13}$$

où $\mathcal{H}_0$ est la somme des opérateurs-énergie des particules libres, et $\mathcal{H}'$ l'hamiltonien d'interaction écrit avec les nouvelles fonctions de base indépendantes du temps. On peut montrer que $\mathcal{H}_0$ ne contient pas d'énergie du point zéro. Dans la superquantification habituelle, cette énergie provient de l'introduction des opérateurs de création et d'annihilation dans une expression formelle, non superquantifiée de $\mathcal{H}_0$. Il en résulte l'addition, au tenseur a^h_k (correspondant à l'énergie) de notre formule (2), de son contracté $\sum_h a^h_h$, qui n'a rien à voir avec la question. En général, le procédé de construction formelle des opérateurs superquantifiés à partir des grandeurs non superquantifiées introduit des traces de tenseurs, qui ne convergent que très rarement (c'est notamment la raison de la divergence de la plupart des « graphes »).

Un autre avantage de la présente théorie est qu'on n'est pas obligé d'utiliser des systèmes orthonormaux de fonctions d'onde. On peut donc étudier les probabilités de répartition des particules entre des états absolument quelconques.

Enfin, on comprend la source des difficultés rencontrées avec les ondes planes : le tenseur g_{k^*h} est alors infini. Il est préférable d'opérer avec une véritable base de l'espace de Hilbert, et des indices discontinus.

Il est à noter que toute la théorie s'édifie à partir de la simple hypothèse de l'existence de quadrivecteurs-courants de divergence d'univers nulle. Il est inutile de s'embarrasser *a priori* d'un lagrangien et d'un hamiltonien de la particule libre qui ne font que masquer la véritable racine du problème.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 470.
(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 878.
(3) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1694.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Potentiel neutron-proton et capture des neutrons thermiques par les protons.* Note (*) de M. **Khosrow Chadan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous donnons ici un potentiel central pour le système neutron-proton dans l'état triplet de spin, déduit de l'approximation indépendante de forme pour les déphasages S et de la section efficace totale de capture des neutrons thermiques par les protons.

1. Les travaux récents de Jost et Kohn sur la détermination exacte du potentiel à partir de la loi de variation en fonction de l'énergie des déphasages (1) à (3) ont montré que le potentiel neutron-proton dans l'état triplet de spin ne peut pas se déduire uniquement de la loi de variation en fonction de l'énergie du déphasage S et de l'énergie de liaison du deutéron. Il faut connaître en plus la valeur d'un paramètre λ qui est lié à la normalisation de la fonction d'onde du deutéron.

Récemment, nous avions montré (4) que la valeur de ce paramètre pouvait se déduire de la section efficace totale de photodésintégration du deutéron au voisinage du seuil. Cependant, la mesure des sections efficaces de photodésintégration étant très délicate et relativement imprécise, surtout au voisinage du seuil, il résulte une grande incertitude sur la valeur du paramètre λ. Il est donc préférable de relier celui-ci à une autre grandeur susceptible d'être mesurée avec plus de précision. Le choix le plus naturel est celui de la section efficace de capture des neutrons thermiques par les protons qui a l'avantage d'être connue avec une très bonne précision.

2. La section efficace de capture des neutrons thermiques qui est essentiellement due aux transitions magnétiques dipolaires est donnée par la formule suivante (5) :

$$(1)\qquad \sigma_{\text{cap.}}^{\text{total}} \cong \sigma_{\text{cap.}}^{\text{M. D.}} = \frac{\pi}{2}\frac{e^2}{\hbar c}\left(\frac{\hbar}{\text{MC}}\right)^4\left(\frac{k^2+\gamma^2}{k}\right)^3(\mu_{\text{N}}-\mu_{\text{P}})^2\left[\int_0^\infty u_{0s}(r)\,u_{0t}(r)\,dr\right]^2,$$

$u_{0s}(r)$ étant la fonction d'onde de diffusion neutron-proton dans l'état ^{1}S normalisé tel que $u_{0s}(r)\to\sin(kr+\delta_{0s})$ si $r\to\infty$ et $u_{0t}(r)$ la fonction d'onde normalisée du deutéron. Les notations sont celles de (5),

Dans l'approximation indépendante de forme les déphasages S sont donnés par les formules suivantes [5]

$$k \operatorname{cotg} \delta_{0s} = -\alpha_s + \frac{1}{2} r_{0s} k^2, \tag{2}$$

$$k \operatorname{cotg} \delta_{0t} = -\alpha_t + \frac{1}{2} r_{0t} k^2. \tag{3}$$

La fonction d'onde $u_{0s}(r)$ est donnée par [4]

$$u_{0s}(r) = \frac{1}{2i|f(k)|^2}[f(k)f(-k, r) - f(-k)f(k, r)], \tag{4}$$

$$f(k, r) = e^{-ikr}\left[1 + \frac{a}{a+2ik}\frac{2\mu e^{-ar}}{1+\mu(1-e^{-ar})}\right],$$

$$f(k) = \frac{b+2ik}{a+2ik}.$$

Quant à la fonction d'onde triplet et le potentiel, qui dépendent du paramètre λ dont nous avons parlé plus haut, ils sont donnés par [4]

$$u_{0t}(r) = \psi(\lambda, r) = \sqrt{\frac{1+\lambda\delta}{4\delta}}\frac{\psi_0(r)}{N(\lambda, r)}, \tag{5}$$

$$V_t(r) = V(\lambda, r) = V_0(r) + \frac{\lambda\psi_0(r)\psi'_0(r)}{N(\lambda, r)} + \frac{\lambda^2\psi_0^4(r)}{[N(\lambda, r)]^2}; \tag{6}$$

$$4\delta = \int_0^\infty \psi_0^2(r)\,dr,$$

$$N(\lambda, r) = 1 + \frac{\lambda}{4}\int_r^\infty \psi_0^2(t)\,dt,$$

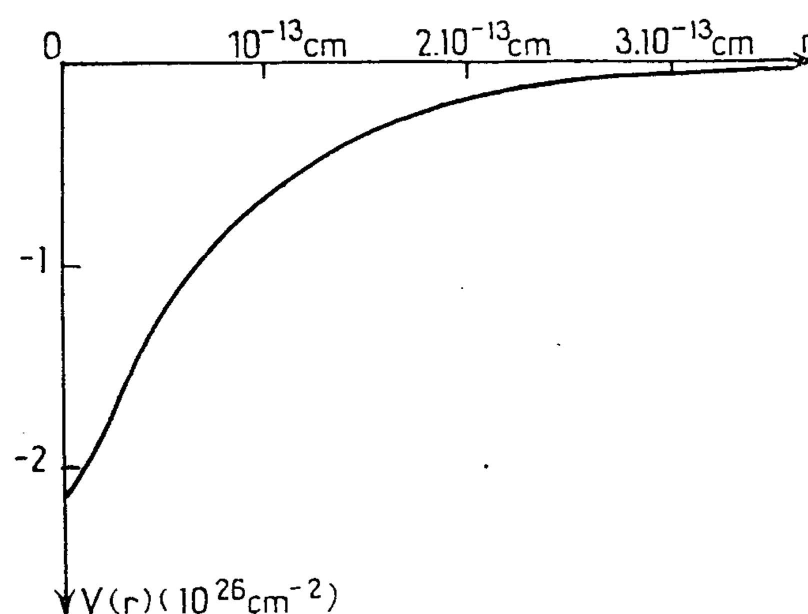
$$\psi_0(r) = e^{-\gamma r}\left[1 - \frac{e^{-a'r}}{1+\mu'(1-e^{-a'r})}\right],$$

$$V_0(r) = 2\mu'(1+\mu')a'^2 e^{-a'r}[1+\mu'(1-e^{-a'r})]^{-2}.$$

En remplaçant dans (1) $u_{0s}(r)$ par son expression (4) et $u_{0t}(r)$ par l'expression (5), nous obtenons une relation entre la valeur de la section efficace de capture et le paramètre λ. Pour obtenir le potentiel neutron-proton dans l'état triplet de spin, il suffit donc de résoudre cette équation en λ et de remplacer sa racine dans la formule (6). Avec les valeurs habituelles des constantes [4] et en prenant pour la section efficace de capture des neutrons thermiques par les protons la valeur 0,329 barn, nous obtenons pour la racine unique de notre équation en λ la valeur

$$\lambda = 1,9.10^{13}\ \text{cm}^{-1}.$$

Le potentiel triplet ainsi déterminé a l'allure suivante :



Il convient de remarquer que, dans le cas général où les déphasages S sont donnés en fonction de l'énergie par des formules quelconques, l'équation en λ peut avoir 0,1, ou plusieurs racines et par conséquent nous pouvons obtenir 0,1, ou plusieurs potentiels qui seront tous équivalents. Dans le cas où il y aurait plusieurs racines il faudrait trouver d'autres relations entre le paramètre λ et des grandeurs physiques autres que la section efficace de capture des neutrons thermiques par les protons.

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) R. Jost et W. Kohn, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 977.

(2) R. Jost et W. Kohn, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 382.

(3) R. Jost et W. Kohn, *Kgl. Danske Videnskab, Mat.-fys. Medd.*, 27, n° 9, 1953.

(4) K. Chadan, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 843.

(5) J. M. Blatt et V. F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, chap. II, 3 : N-P scattering; chap. XII, 1, 2, 3, 4 : *Nuclei and E. M. Radiation.*

MÉTROLOGIE. — *La dérivation successive des lois expérimentales.*

Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

Corrigeant par ailleurs du caractère fini de l'intervalle h, on prend, pour dérivée première d'une loi expérimentale définie par ordonnées d'équidistance h, le quotient par h de la différence première, et pour dérivée seconde, le quotient de la différence seconde par h^2. Il faut réduire la grande aberration des points bruts en sautant $(p-1)$ ordonnées sur p dans le calcul des différences.

1. Frappé du caractère extraordinairement *abstrait* de la dérivation, nous avions autrefois cherché une définition *physique* de la dérivation d'une loi expérimentale. Devant la complexité des problèmes soulevés, nous nous étions rabattu sur cette conception beaucoup plus directe de prendre pour dérivée, au

point d'abscisse $(x_i + x_{i+1}) : 2$, les abscisses étant équidistantes, le quotient de la différence $(y_{i+1} - y_i)$ des ordonnées par la différence $(x_{i+1} - x_i)$ des abscisses, étant entendu que, par la considération de la courbure de la courbe dérivée, on corrigera les quotients pour tenir compte du caractère fini de l'intervalle $(x_{i+1} - x_i)$ et que, pour tenir compte de la grande imprécision d'une telle détermination, on fera le calcul pour tous les points moyens $(x_i + x_{i+1}) : 2$ successifs.

De même, avec les mêmes précautions, on calculera la dérivée seconde, rapportée à l'abscisse x_i, à partir du quotient de la différence seconde $(y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1})$ par le carré de l'équidistance des abscisses. L'imprécision expérimentale empêche, d'ordinaire, de pousser à un ordre plus élevé.

2. Si l'on ne cherche pas de représentation algébrique des résultats, on régularisera par *lissage* les points bruts obtenus, selon la méthode indiquée dans une Note précédente [1]. Mais la question est ici dominée par l'aberration des points bruts, qui peut être énorme, à tel point que tout calcul de lissage serait vain. Car la méthode indiquée consiste d'abord à considérer tout groupe de N points bruts consécutifs comme représentable par une loi du second degré au moyen de laquelle on calcule l'ordonnée régularisée de rang N/3 environ, calcul qui suppose l'exactitude moyenne des ordonnées dans chacun des *trois* sous-groupes (la loi stylisante comporte *trois* paramètres) en lesquels se répartissent les N points. Il eût été souhaitable que, malgré l'aberration, et même en mettant les choses au pire, l'arc figuré par les N-points eût avec évidence l'allure d'ensemble voulue. Si, en fait, l'aberration est grande, du fait que N ne peut être très grand, en pratique il suffit de modifications infimes (lesquelles sont parfaitement légitimes) dans la répartition en trois sous-groupes pour que le calcul de lissage varie du tout au tout. Aux extrémités de l'intervalle, cette incertitude est fâcheuse parce qu'elle ne peut être compensée par celle de points voisins, puisqu'il n'y en a plus.

La première parade est, dût la précision apparente en souffrir un peu, de garantir une importance numérique *minimum* aux sous-groupes (si $N = 15$, mettre trois points au moins dans le plus petit). Mais le remède vraiment efficace est de ne former les différences premières et les différences secondes qu'en *sautant* quelques ordonnées de manière à rendre plus notables les variations entre ordonnées dites consécutives.

Nous avons fait les calculs à partir d'un document comportant au total 50 points équidistants (échauffements décroissant de 40 à 15°, chaque pointé étant exact à quelques centièmes de degré près).

Lors de la première dérivation nous avons sauté une ordonnée sur deux pour le calcul de la différence première, le calcul étant fait pour tous les points donnés consécutifs. Après trois lissages avec $N = 15$, la courbe dérivée obtenue était devenue assez régulière pour que ses différences secondes pussent donner sa courbure et permettre la *correction d'intervalle fini*. Un quatrième lissage

compense les restes d'imperfection des différences premières et l'imperfection de la courbure, et le résultat semble excellent.

Pour la dérivée seconde, nous avons dû calculer les différences secondes en sautant trois ordonnées sur quatre. Après le quatrième lissage et une fois faite, après le troisième, la correction d'intervalle fini, on obtient une courbe régulière dont les ordonnées sont assez correctes, mais il ne faut pas prêter attention à certaines particularités d'allure : rappelons qu'en tout état de cause, le lissage donne les valeurs régularisées de la grandeur cherchée, mais ne garantit pas l'exactitude de propriétés *plus profondes*; nous répétons à ce sujet qu'une procédure de dépouillement doit être *adaptée* spécialement au but cherché, et c'est pourquoi on n'a pas le meilleur lissage de la dérivée première y' et de la dérivée seconde y'', respectivement, par les différences premières de la loi y lissée, et par les différences secondes de la loi y lissée ou les différences premières de la loi y' lissée.

3. Si la loi dont on cherche les dérivées est envisagée sous une forme *algébrique*, ou si l'on veut donner une forme algébrique à ces lois dérivées, la méthode serait de se donner la loi y sous une forme algébrique $F(x, A, B, C, \ldots)$. Mais comme *la meilleure représentation de la dérivée y' n'est pas la dérivée de la meilleure représentation de y*, on calculera les paramètres A, B, C, ... spécialement en vue de la connaissance de la dérivée $F'_x(x, A, B, C, \ldots)_{x=\xi}$ au point voulu ξ, en déterminant, selon notre méthode habituelle, la partition de l'intervalle expérimental qui assure l'influence minimum des incertitudes expémentales sur la précision de y'_ξ.

4. Pour obtenir le lissage de la dérivée ou de la dérivée seconde, il est nécessaire de styliser, par un arc du second degré, un arc expérimental comportant un nombre N de points *plus grand* que pour le lissage de la fonction elle-même (mieux déterminée). Nous avions pris, pour y, $N = 11$. Pour les dérivées nous avons adopté $N = 15$. Voici les formules correspondantes, pour l'ordonnée régularisée (z_5) la mieux connue, et celles qui la précèdent :

$$(z_5) = \frac{154(z_1+z_2+z_3+z_4) + 163(z_5+z_5+z_7+z_8+z_9+z_{10}+z_{11}+z_{12}) - 112(z_{13}+z_{14}+z_{15})}{16 \times 99},$$

$$(z_4) = \frac{52(z_1+z_2+z_3+z_4+z_5+z_6+z_7+z_8+z_9) - 18(z_{10}+z_{11}+z_{12}) - 3(z_{13}+z_{14}+z_{15})}{405},$$

$$(z_3) = \frac{7(z_1+z_2+z_3+z_4+z_5+z_6+z_7+z_8) - 5(z_9+z_{10}+z_{11}+z_{12}) + 2(z_{13}+z_{14}+z_{15})}{42},$$

$$(z_2) = \frac{274(z_1+z_2+z_3+z_4+z_5+z_6+z_7) - 203(z_8+z_9+z_{10}+z_{11}+z_{12}) + 119(z_{13}+z_{14}+z_{15})}{1260},$$

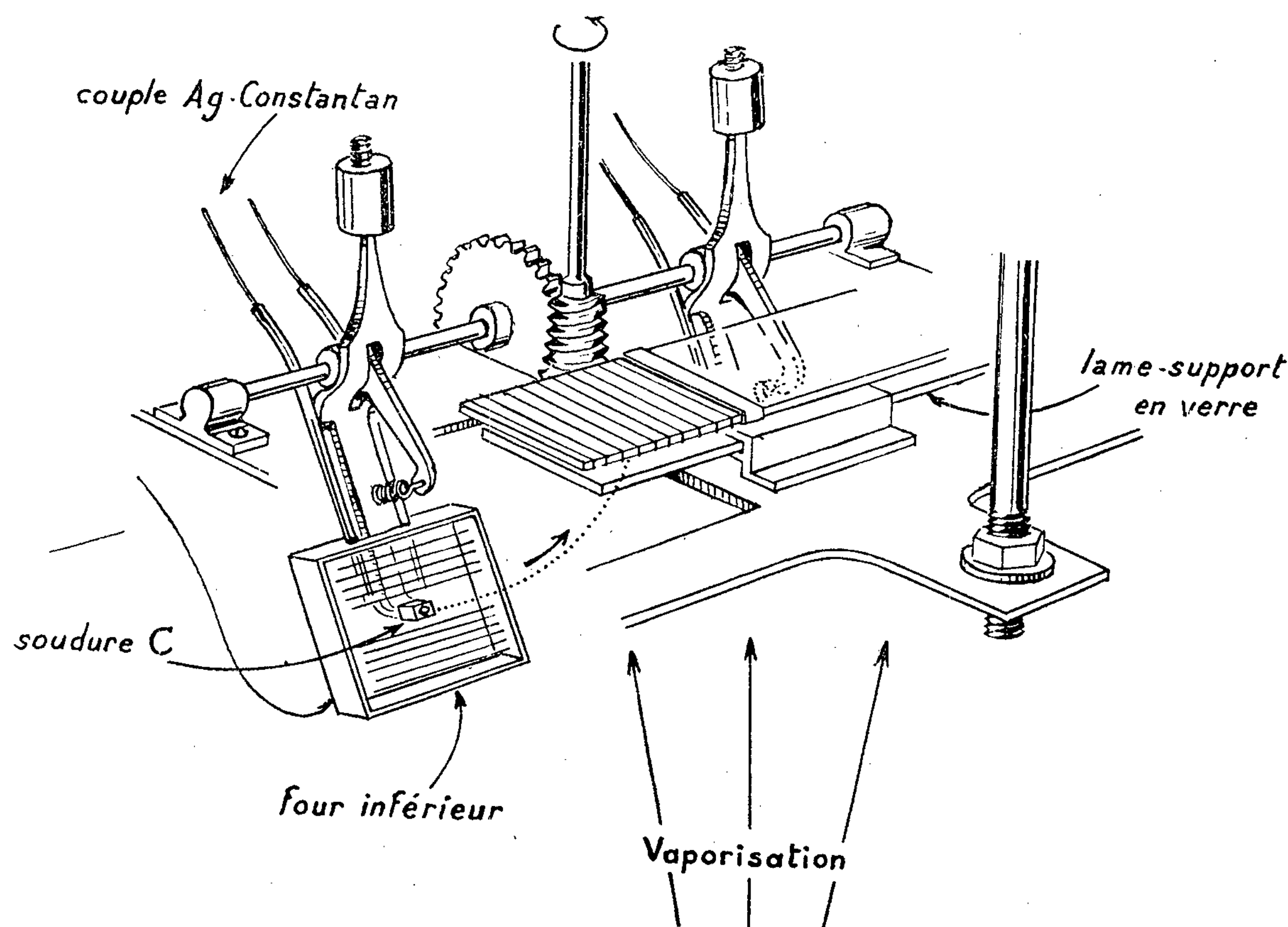
$$(z_1) = \frac{16(z_1+z_2+z_3+z_4+z_5+z_6+z_7) - 17(z_8+z_9+z_{10}+z_{11}+z_{12}) + 11(z_{13}+z_{14}+z_{15})}{60}.$$

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1697.

THERMOÉLECTRICITÉ. — *Étude sous vide de la force électromotrice thermoélectrique de lames très minces d'aluminium.* Note (*) de Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Après avoir étudié les propriétés thermoélectriques de lames très minces d'aluminium, évaporées dans le vide sur un support en verre et sorties à l'air (1), j'ai cherché à effectuer les mesures dans le vide même où les lames sont préparées. Un appareillage spécial a été construit dans ce but.

Le creuset évaporateur (en fil de tungstène recouvert d'alumine) se trouve dans le bas de la cloche à vide (cylindre de verre, de 30 cm de diamètre et de 30 cm de haut). La lame de verre, horizontale, coulisse dans deux courtes glissières de laiton; un cache donne au dépôt métallique la forme convenable.



La lame mince étant créée, un système de rotation (vis sans fin-pignon) commandé de l'extérieur amène et maintient contre chaque extrémité les soudures de deux couples thermoélectriques de mesure formés chacun d'un fil d'argent et d'un fil de constantan (*voir* la figure). On dispose alors de trois couples :

1° Le couple Ag/lame mince/Ag dont les soudures chaude et froide sont respectivement les points C et F où s'appliquent les couples de mesure.

2° Un couple Ag/constantan/Ag dont la soudure chaude est en C.

3° Un couple Ag/constantan/Ag dont la soudure chaude est en F.

La rotation qui vient appliquer les couples de mesure sur la lame entraîne une résistance chauffante formée d'un enroulement plat de fil de nichrome, qui se place sous l'extrémité C de la lame évaporée. Une autre résistance chauffante couvrant complètement la lame de verre, est disposée au-dessus de celle-ci, à 2 mm de distance. Un jeu de contacts permet de chauffer, soit la seule résistance supérieure (lorsque l'on veut dégazer la lame avant le dépôt, ou la recuire après), soit la résistance inférieure et une partie de la résistance supérieure : celles-ci constituent un petit four dans lequel est enfermée l'extrémité C de la lame.

La marche des opérations est la suivante :

— La lame de verre étant placée dans un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de Hg, on la dégaze à des températures et pendant des durées variables.

— Le métal est vaporisé sur la lame.

— Les contacts des couples de mesure, et le four inférieur, sont amenés par rotation sur la lame métallique mince.

— On mesure la résistance de la lame mince dans le circuit Ag, lame mince, Ag.

— On chauffe l'extrémité C de la lame mince, au moyen du four, et l'on mesure simultanément les f. é. m. des trois couples par la méthode potentiométrique sans débit.

— Un étalonnage préalable permet d'en déduire les températures des soudures C et F.

L'élévation de température de la soudure chaude échauffe également la soudure froide par conduction. Celle-ci passe de la température ambiante (17 à 24°) à une cinquantaine de degrés au maximum. Des corrections convenables permettent de ramener la f. é. m. à la valeur qu'elle aurait si la soudure froide était maintenue à 0° C.

Les résultats obtenus sur quelques lames d'aluminium sont groupés dans le tableau suivant, qui donne les f. é. m. en microvolts des couples Ag/lame mince d'Al/Ag; la soudure froide est ramenée à 0° C. La résistance des lames est de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers d'ohms.

L'examen du tableau montre que les f. é. m. sont indépendantes de l'épaisseur des lames d'aluminium, dans de larges limites. Les nombres indiqués sont obtenus dès la première série de mesures, je n'ai pas observé de modification par « *vieillissement* ». Des mesures ultérieures donnent sensiblement les mêmes nombres, sauf si la lame a été altérée par un chauffage trop élevé ; dans ce cas, la résistance augmente énormément et les mesures deviennent impraticables. Je n'ai pas observé de retour à des valeurs normales, après l'augmentation brutale de la f. é. m., comme cela s'était produit sur les lames étudiées dans l'air (*loc. cit.*). Ces discontinuités provenaient donc des conditions expérimentales.

Lame n°	Epaisseur (mμ).	F. é. m. du couple étudié (en μV); températures de la soudure chaude. 50°.	100°.	150°.	200°.	250°.	295°.	Observations.
35	9	130	280	465	665	–	–	(1)
32	12	130	275	435	640	–	–	(2)
44	15	140	290	460	660	895	1140	(2)
31	28	140	290	460	670	–	–	(3)
33	32	145	310	480	680	920	–	(4)
42	35	135	290	460	650	890	–	(5)
39	150	130	280	460	660	900	–	(2)

Observations :

(1) Recuit du support de verre entre 240 et 250° pendant 10 mn, lame évaporée sur support à 20°, lame mince non recuite.
(2) Aucun recuit préalable du verre, lame mince non recuite.
(3) Aucun recuit préalable du support, lame mince recuite à 100° pendant 10 mn.
(4) Support recuit entre 200 et 250° pendant 5 mn, lame évaporée sur support à 60°, lame mince non recuite.
(5) Support recuit à 100° pendant 5 mn, lame évaporée sur support à 60°, lame mince non recuite.

(*) Séance du 9 avril 1956.
(1) J. et F. Savornin, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 850.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement de freinage interne et externe, et l'autoionisation dans la couche* K *de* ^{143}Pr. Note de Mme **Hélène Langevin-Joliot**, présentée par Frédéric Joliot.

Le spectre de freinage interne obtenu est en désaccord, tant pour la forme que pour l'intensité avec la théorie. Le nombre de photons passe de 160 % de la valeur théorique, à 20 keV, à 240 % au-dessus de 80 keV. La probabilité d'autoionisation dans la couche K est trouvée égale à $(4,2 \mp 0,8).10^{-4}$ par désintégration.

Nous avons repris l'étude du rayonnement de freinage interne de ^{143}Pr (1) à l'aide de l'appareillage décrit dans une Note précédente (2), le champ étant de 2 300 Oe.

La source de ^{143}Pr provenant de Harwell contenait des traces d'impuretés radioactives (en particulier ^{141}Ce) décelables à l'aide d'un spectromètre γ à scintillations. L'élimination de ces impuretés gênantes pour l'étude d'un phénomène rare a été obtenue par électrophorèse sur papier selon la méthode mise au point par M. Lederer (3); le spectre obtenu avec une source de ^{143}Pr purifiée placée en sandwich entre deux pastilles de carbone absorbant les β^-, ne présente aucun pic décelable entre 60 et 500 keV (le pouvoir de résolution du spectromètre était de 9 % à 661 keV).

L'étude devant un compteur proportionnel n'a permis de mettre en évidence aucune autre raie que les raies K du néodyme, correspondant à l'autoionisa-

tion. La correction à appliquer aux spectres de freinage obtenus dans l'appareil pour tenir compte de la présence de ces raies est toujours inférieure à 15 %.

Trois sources ont été utilisées pour l'étude du rayonnement de freinage interne (*fig.* 1 *a*-1 *b*); elles étaient déposées par goutte, après évaporation sur la feuille mince (20 μg/cm²) d'un peu d'insuline très diluée. Nous avons

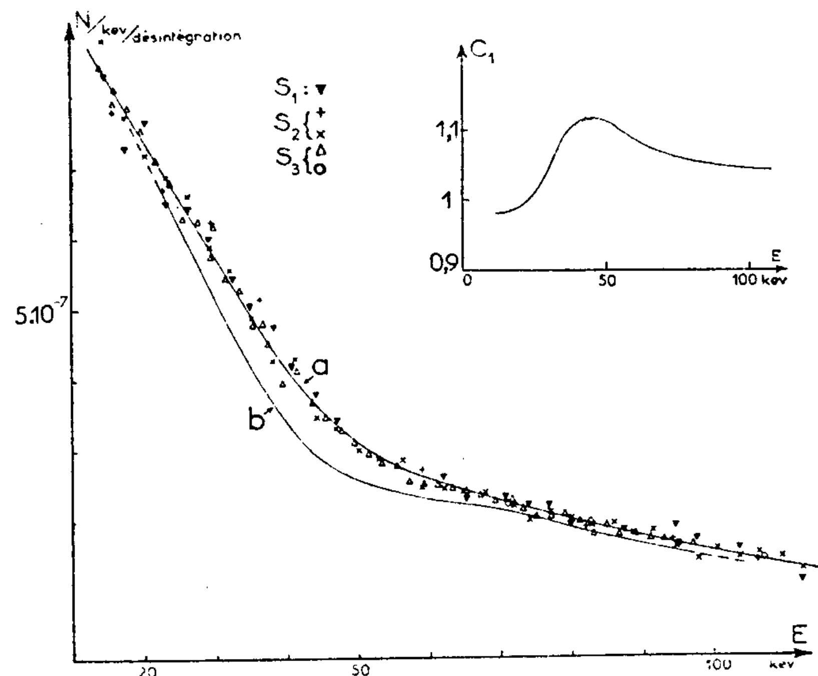


Fig. 1 *a*.

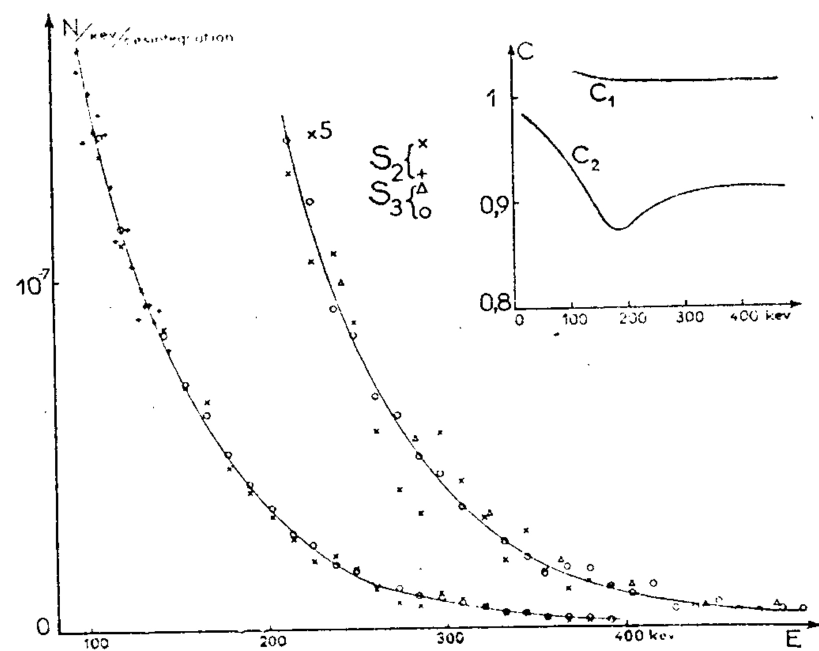


Fig. 1 *b*.

Fig. 1. — Freinage interne.

comparé l'intensité de ces sources par leur rayonnement β mesuré avec une chambre d'ionisation. La moins intense a été mesurée en valeur absolue par comparaison avec des sources de ^{99m}Tc (²) et ^{115m}In. On obtient alors pour les intensités des sources n°s 1, 2 et 3, respectivement 3,5, 9 et 25 μc au début des mesures. Nous avons étudié le freinage externe dans le carbone avec les sources n°s 1 et 3 et dans l'aluminium avec la source n° 2 (*fig.* 2 *a*-2 *b*).

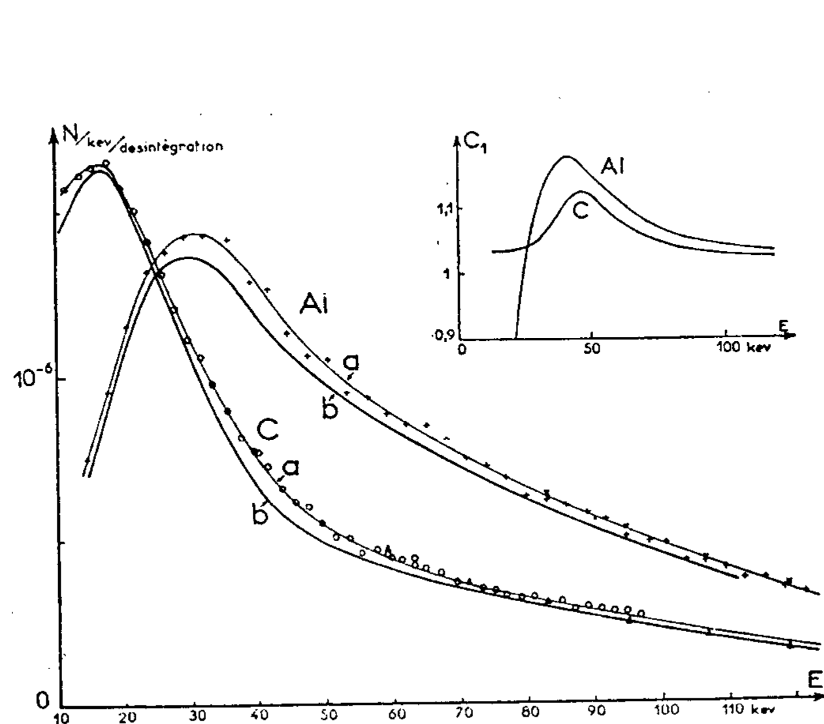


Fig. 2 *a*.

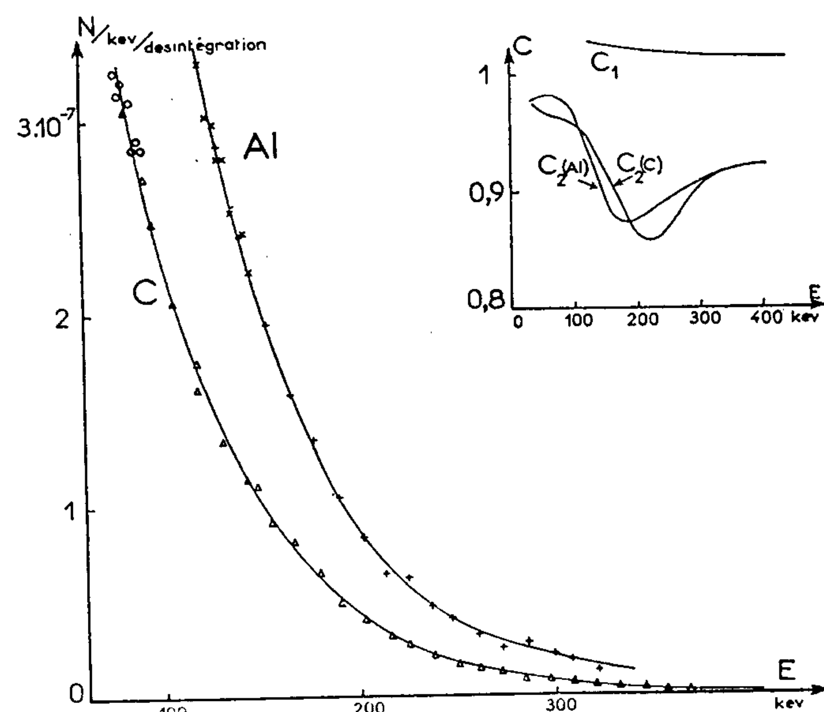


Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Freinage externe et interne.

a, spectres d'impulsions bruts; *b*, spectres corrigés pour l'autoionisation et la diffusion; c_1, correction d'échappement et pouvoir de résolution; c_2, correction de fond Compton et diffusion parasite; E, énergie des photons; N, nombre d'impulsions.

Nous avons représenté sur la figure 3 les courbes moyennes déduites des spectres expérimentaux, après intervention de toutes les corrections et compte tenu du rendement photoélectrique R_{ph} du compteur et de la transmission t des écrans. En particulier une correction toujours inférieure à 15 % a été calculée pour tenir compte du fond Compton des γ énergiques et de la diffusion des γ dans l'appareil. La courbe théorique de freinage interne est calculée d'après la théorie de J. K. Knipp et G. E. Uhlenbeck ([4]). Il y a désaccord dans toute la zone d'énergie étudiée, les valeurs expérimentales de freinage interne étant, de 60 % à 20 keV à 140 % au-dessus de 80 keV, plus élevées que les valeurs théoriques.

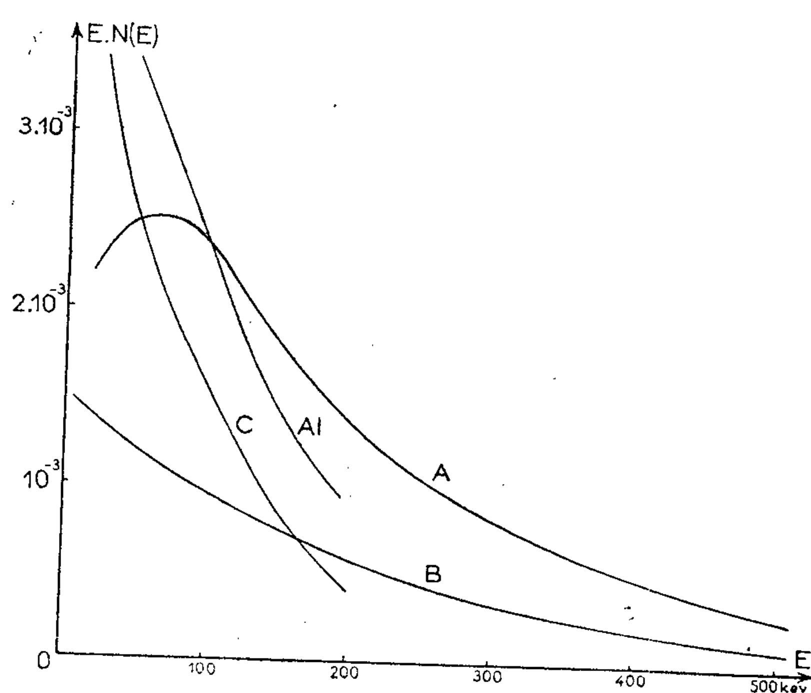


Fig. 3.

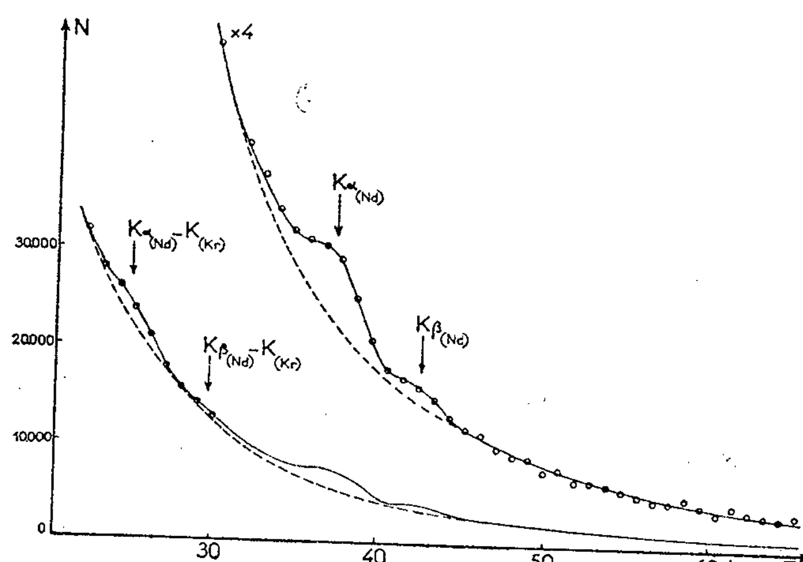


Fig. 4.

Fig. 3. — Spectres de freinage interne : A, expérimental; B, théorique. Spectres de freinage externe : C, dans le carbone; Al, dans l'aluminium. N(E), nombre de photons par kiloélectrons-volts et par désintégration.

Nous avons étudié au compteur proportionnel, avec les sources en sandwich dans le carbone, les raies K du réarrangement consécutif à l'autoionisation, (*fig.* 4) dans les mêmes conditions que pour ^{147}Pm ([5]). La correction appliquée au fond brut de freinage au voisinage de l'énergie Kα de Nd, pour tenir compte de l'échappement dû aux photons d'énergie ($K\alpha_{(Nd)} + K_{(\alpha+\beta)kr}$) est de 16 %. Nous avons estimé la contribution de l'effet paroi des photons énergiques, d'après la forme des raies de RaD (47 keV) et ^{153}Gd(K_α et K_β de Eu).

En prenant 0,8 pour la proportion des raies $k\alpha$ dans la série K, 0,9 pour le facteur de fluorescence et $1{,}43.10^{-4}$/keV/β^- pour le nombre de photons de freinage total à l'énergie $k\alpha$, on obtient pour la probabilité d'autoionisation dans la couche K $(4{,}2 \mp 0{,}8).10^{-4}/\beta^-$. Les valeurs déduites de la théorie de A. Migdal ([6]) et de celle de J. S. Levinger ([7]) sont respectivement $1{,}8.10^{-4}/\beta^-$ et $2{,}5.10^{-4}/\beta^-$.

(1) H. Langevin-Joliot, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1286.
(2) H. Langevin-Joliot, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 872.

(3) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 200.
(4) *Physica*, **3**, 1936, p. 425.
(5) H. LANGEVIN-JOLIOT, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1390.
(6) *J. Phys.* (*U. R. S. S.*), **4**, 1941, p. 449.
(7) *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 11.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure d'ionisation au moyen des longueurs des paquets de grains dans une émulsion nucléaire.* Note de M. **TSAI-CHÜ**, Mlle **MARIE-CÉCILE LE GENTIL** et M. **MAX MORAND**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les longueurs des paquets de grains dans l'émulsion se groupent dissymétriquement autour d'un maximum accusé. Le nombre intégral des paquets de grains diminue exponentiellement avec leur longueur. Ces résultats s'appliquent à la détermination de masse des particules en fin de parcours.

1. Nous avons mesuré les longueurs des paquets de grains (1) le long des traces de protons de 4,2 BeV produits par le grand accélérateur de Berkeley. Ces traces font un petit angle avec le plan de l'émulsion G_5 et ont une granulation de $16,7 \pm 0,4$ paquets par 100 μ. La longueur d'un paquet est exprimée en divisions de l'échelle du micromètre oculaire employé pour les mesures; une division vaut 0,0564 μ. L'histogramme de la figure 1 nous montre que les

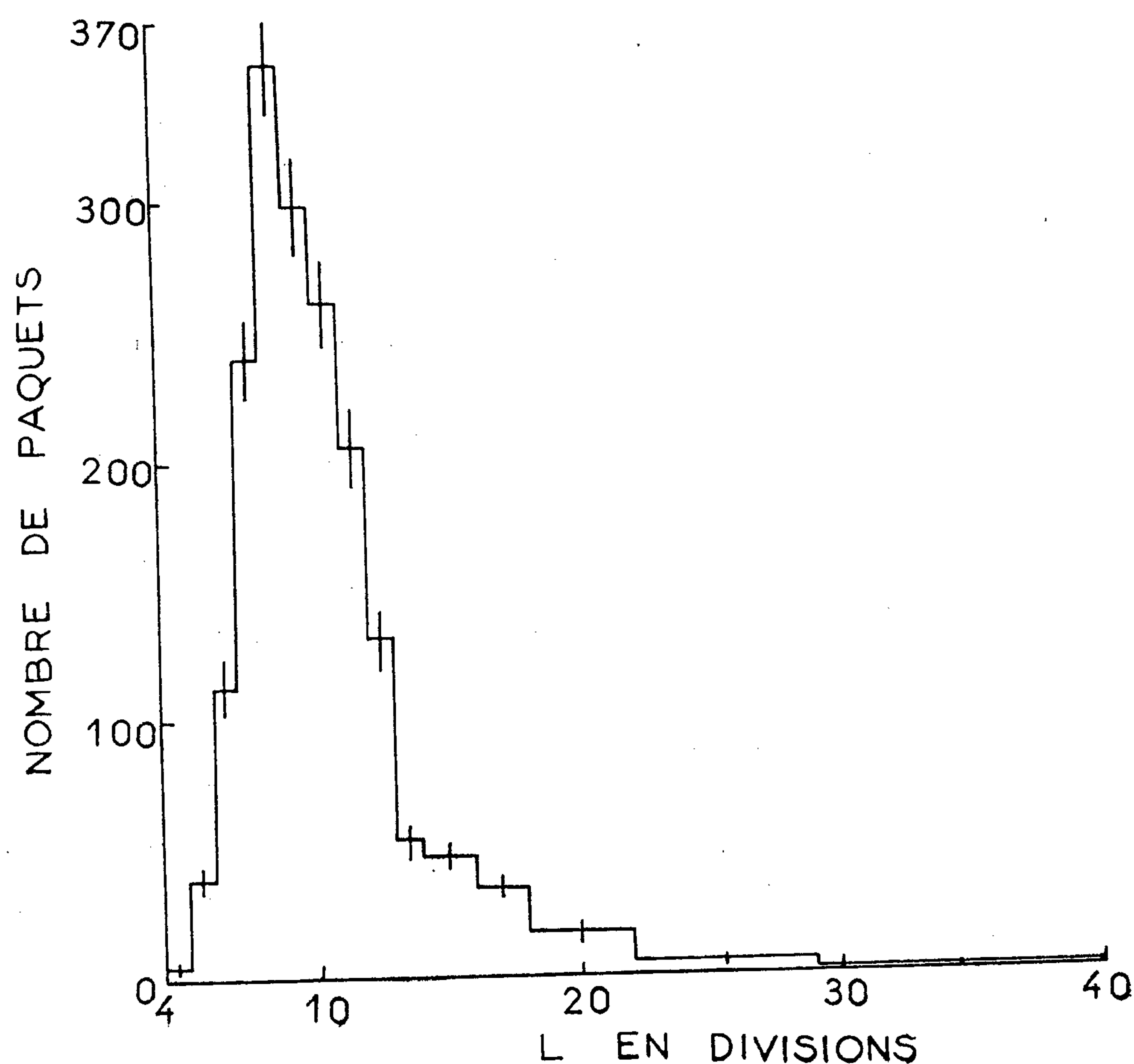


Fig. 1.

paquets de grains dans l'émulsion ont des dimensions variées ; leurs longueurs se groupent autour d'un maximum accusé auquel correspond la longueur la plus probable du grain (0,48 μ). Les gros paquets commencent à se former dès que cette valeur est dépassée ; d'où l'allure dissymétrique de la courbe des deux côtés du maximum. Il est intéressant de remarquer que la densité de grains (2), correspondant plus ou moins à la perte moyenne d'énergie d'une particule, a une distribution de Poisson (3), (4), tandis que la longueur d'un paquet, correspondant à la perte d'énergie de chaque collision, semble être mieux en accord avec le calcul de Landau.

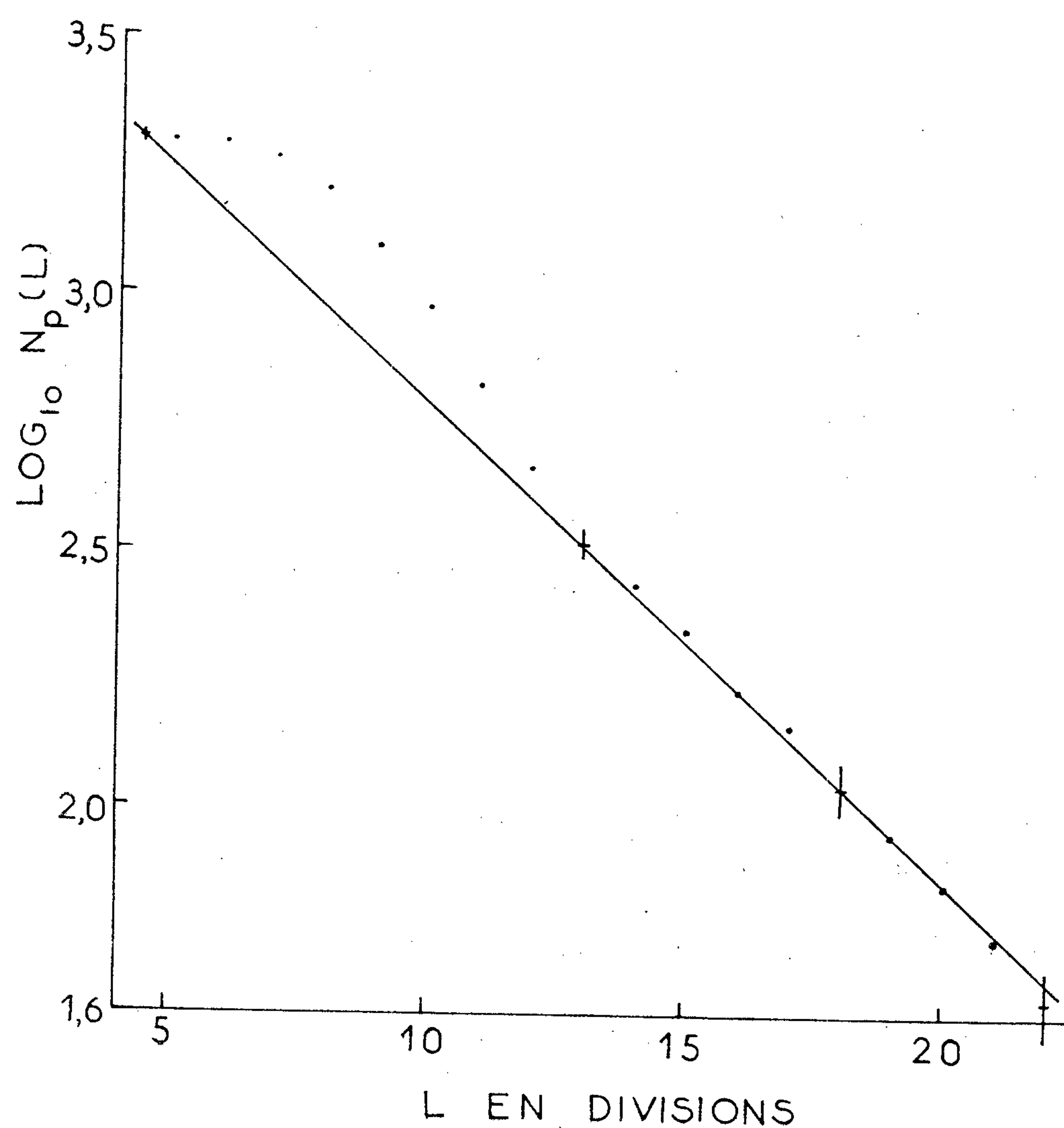


Fig. 2.

2. Soit $N_p(L)$ le nombre de paquets de grains ayant une longueur supérieure à L, $N_l(L)$ le nombre correspondant de lacunes. Puisque le nombre total de paquets est égal au nombre total de lacunes, nous avons $N_p(0) = N_l(0)$. Pour les particules monocinétiques, quelle que soit leur charge z (5), la relation (6)

$$N_l(L) = N_l(0) \exp(-g_l L) \tag{1}$$

est valable. Une relation similaire, indiquée par la figure 2 :

$$N_p(L) = N_p(0) \exp(-g_p L) \tag{2}$$

existe pour les paquets de grains des particules relativistes. Sur la courbe, le premier point marqué avec l'erreur statistique représente le nombre $\log_{10} N_p(o)$ correspondant à la longueur minimum observée et le deuxième le nombre de paquets contenant plus de deux grains. Les points représentent les valeurs intermédiaires; ils se situent très près de la droite sauf ceux situés entre les deux premières valeurs marquées avec leur erreur statistique. Le coefficient g_p a une valeur de $3,75\,\mu^{-1}$. La longueur minimum des paquets n'est pas tout à fait nulle, ceci est peut-être vrai aussi dans le cas des lacunes. Dans la région où les relations (1) et (2) sont valables, on a

$$\log_e N_l(L) - \log_e N_p(L) = -(g_l - g_p). \quad (3)$$

3. Le coefficient g_l a été utilisé ([5]) pour la mesure d'ionisation et pour la détermination de masse des particules s'arrêtant dans l'émulsion. A partir de la fin d'une trajectoire g_l diminue avec l'augmentation des grosses lacunes, par contre g_p augmente avec la diminution des gros paquets. Or, les deux coefficients g_l et g_p, liés par la relation (3), varient d'une façon complémentaire comme les paquets $N_p(L)$ et les lacunes $N_l(L)$ sur la trajectoire. La mesure du coefficient g_l qui dépend du rapport $N_l(o)/N_l(L)$ est moins précise quand $N_l(L)$ est petit, parfois même nul ([7]), en fin de parcours; il est donc préférable de mesurer g_p d'abord et g_l ensuite plus loin de la fin. En comptant les paquets $N_p(o)$ et les gros paquets $N_p(L)$ avec L supérieur à $3,50\,\mu$, g_p a une valeur de $0,223\,\mu^{-1}$ à $52\,\mu$ de la fin d'un méson π, et augmente jusqu'à $1,43\,\mu^{-1}$ à $1830\,\mu$ de la fin. A titre d'application, la masse d'un méson K^- de $5\,000\,\mu$, comparée avec celle des mésons π, est $980 \pm 70\, m_e$.

(1) Nous appellerons paquet de grains (blob) tout amas d'argent que ne coupe pas une lacune; ces paquets comprennent les « grains » proprement dits et les « gros paquets » contenant deux ou plus de deux grains.

(2) Pour les mesures de densité de grains, on estime le nombre de grains présents dans tout amas d'argent.

(3) Max Morand et Tsai-Chü, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2534.

(4) Tsai-Chü, *Thèse*, Paris, 1955.

(5) P. H. Fowler et D. H. Perkins, *Congrès de Pise*, 1955.

(6) C. O'Ceallaigh, *Congrès de Bagnères-de-Bigorre*, 1953.

(7) Tsai-Chü, *Nuovo Cimento*, mai 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la composition des solides obtenus par déshydratation de l'hydrargillite*. Note (*) de MM. **Robert Courtial**, **Yves Trambouze** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons défini l'influence des conditions du traitement thermique sur la teneur en boehmite des produits de dissociation partielle de l'hydrargillite. Les travaux résumés ici ont eu pour but de déter-

miner la composition des produits de déshydratation de l'hydrate Bayer tout au long d'un traitement thermique approprié.

Pour cela, nous avons fait appel à trois techniques : la thermogravimétrie, la calorimétrie et le dosage de la boehmite décrit précédemment ([2]). Pour la calorimétrie, nous avons utilisé la réaction exothermique de dissolution des alumines dans l'acide fluorhydrique 7 N. Le calorimètre employé est du type Berthelot, thermostatisé par une circulation d'eau à 20° ± 0,02°. L'enceinte réactionnelle est en argent et les accessoires : agitateurs, thermomètre diffé-tentiel au 1/100e de degré, sont recouverts de paraffine. La valeur en eau du système est déterminée après chaque opération en dissipant, en un temps déterminé, une quantité d'énergie électrique dont la puissance est mesurée par un wattmètre à 0,02 W près.

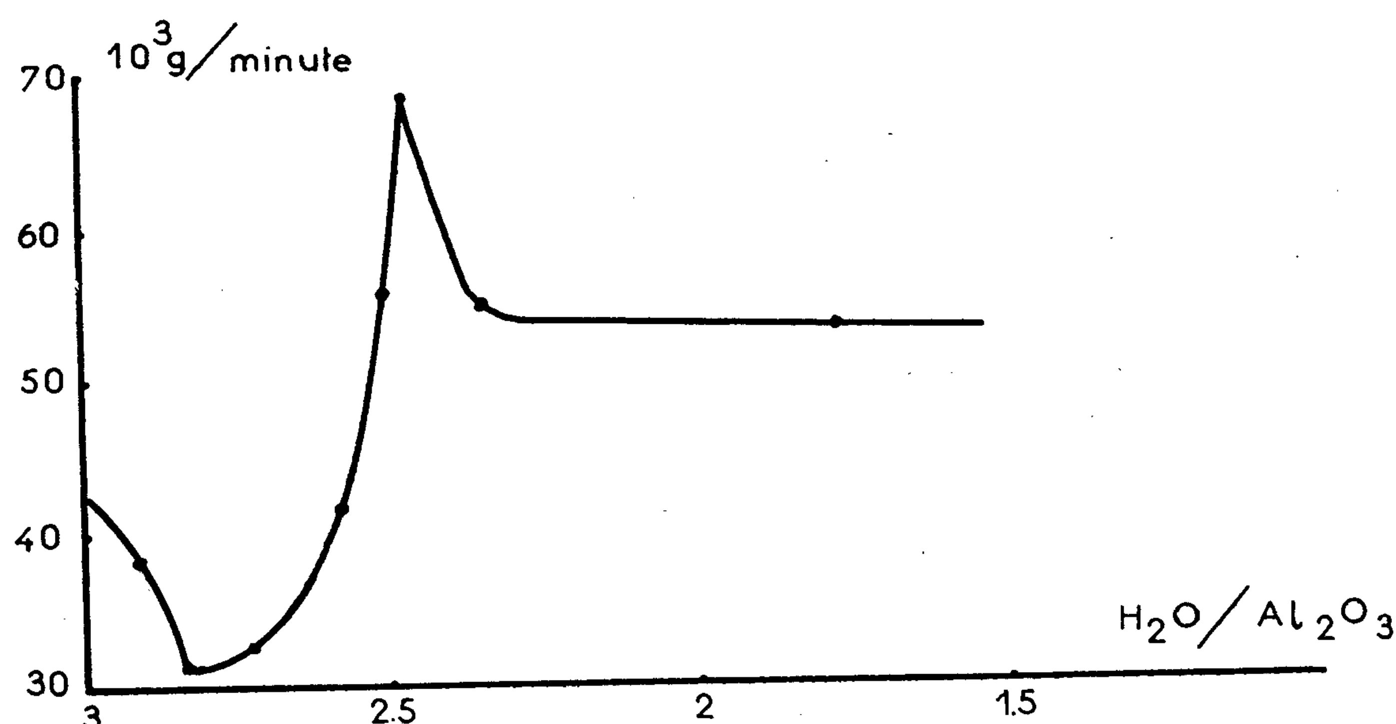
L'hydrargillite est la même que celle employée précédemment. Sa déshydratation a été opérée de la façon suivante. Un creuset en fer à parois épaisses contenant le produit est placé à l'intérieur d'un four électrique muni de dispositifs régulateurs. Les variations successives de température furent assez lentes et les paliers maintenus suffisamment longtemps pour que l'ensemble du solide subisse le même traitement. Tout au long de l'évolution thermique nous avons prélevé des échantillons dont la teneur en eau fut déterminée par perte au feu vers 1 100°. Les traitements thermiques auxquels a été soumis chaque échantillon, sont ceux indiqués dans le troisième tableau de la précédente Note ([1]).

Sur chaque prélèvement, nous avons effectué un dosage de boehmite et une calorimétrie. Il convient de rappeler que la boehmite cristallisée formée lors du traitement thermique ne se dissolvant pas dans l'acide fluorhydrique à la concentration employée pour la calorimétrie, l'énergie mesurée se rapporte uniquement à la fraction soluble, hydrargillite non transformée et produits de dissociation autres que la boehmite.

Il est généralement admis qu'au cours de sa décomposition, tant que le taux de déshydratation ne tombe pas en dessous de 0,7 à 0,5 H_2O/Al_2O_3, l'hydrargillite donne successivement ou simultanément naissance à de la boehmite cristallisée et à un solide amorphe plus ou moins hydraté. Afin de déterminer dans notre cas particulier, la teneur en eau de ce solide, nous avons effectué une thermogravimétrie à 236° sur un produit à 2,35 H_2O par Al_2O_3 contenant toute la boehmite que l'hydrargillite est susceptible de donner dans ces conditions. Après un chauffage de 24 jours, on obtient un solide titrant 0,69 H_2O. Une élévation de température de 20° ne fait pratiquement pas varier cette teneur. Nous avons admis que ce produit à 0,69 H_2O ne contient plus d'hydrargillite et est donc uniquement formé de 32,6 % de boehmite cristallisée à 1,2 H_2O (déterminée par perte au feu de la fraction insoluble dans la solution d'acide fluorhydrique) et du solide amorphe dont il est facile de calculer le degré d'hydratation. Ce solide répond à la formule brute Al_2O_3,

0,48 H_2O, sensiblement voisine de celle donnée par D. Papée et A. Tertian ([3]) à leur alumine de transition.

En tenant compte des considérations précédentes, la chaleur de dissolution de la portion soluble du produit à 0,69 H_2O, sera donc celle de la fraction amorphe. Il est possible maintenant d'établir, pour tous les degrés de décom-



position de l'hydrargillite, un système d'équations donnant la quantité de chaque phase présente, en admettant que la fraction amorphe garde une composition constante. Soit Q, Q_H et Q_A les chaleurs de dissolution de 1 g de produit soluble, d'hydrargillite et d'amorphe, H, B, A les poids d'hydrargillite, de boehmite et d'amorphe contenus dans 100 g d'échantillon, on peut écrire :

(1) $$Q = \frac{H}{A+H} Q_H + \frac{A}{A+H} Q_A,$$

(2) $$H + A + B = 100.$$

La valeur de B étant obtenue par dosage, celles de Q_H et Q_A mesurées par calorimétrie (respectivement 456 et 765 cal/g) il a été aisé de calculer les valeurs de H, B et A figurant au tableau ci-dessous, et d'en déduire une teneur théorique en eau de nos échantillons qui est comparée à celle obtenue par perte au feu.

$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$.	Q.	H %.	B %.	A %.	Teneur en eau (%). calculée.	trouvée.
3.............	456	100	0	0	34,61	34,64
2,56..........	470	80,3	16,9	2,8	31	31,4
2,48..........	500	65,7	23,6	10,7	28,8	30,5
2,35..........	512	61,4	25,8	12,8	26,7	29,3
1,72..........	575	45,3	28,0	26,8	22,8	23,3
1,48..........	602	37,7	29,0	33,3	20,7	20,7
1,14..........	666	22,7	30,5	46,8	16,8	16,8
0,90..........	722	9,5	31,6	58,9	13,5	13,5
0,69..........	765	0	33,6	67,4	10,9	10,9

La concordance est bonne entre les deux dernières colonnes, sauf cependant pour des solides dont la teneur en eau est voisine de 2,5.

Cette anomalie trouve son explication dans les variations de la vitesse moyenne de dissolution des constituants solubles en fonction de la teneur en eau de l'échantillon, variations représentées par la courbe de la figure 1. Dès le début de la déshydratation, la vitesse de dissolution diminue, vraisemblablement du fait de l'enrobage des cristaux d'hydrargillite par la boehmite formée superficiellement. Puis, lorsque le solide atteint environ 2,75 H_2O, il y a une brutale augmentation de vitesse qui peut s'expliquer par une fragmentation des cristaux. Les valeurs de Q mesurées dans le cas de solides à grande vitesse de dissolution, sont relativement plus grandes que celles mesurées avant 2,75 et après 2,4 H_2O, ce qui entraîne un déficit en eau calculée.

Une étude analogue à la nôtre a été effectuée par Papée et Tertian (*loc. cit.*) sur des échantillons préparés différemment et analysés par diffraction des rayons X. Les résultats de ces auteurs ne concordent pas tout à fait avec ceux publiés ci-dessus, mais il ne saurait être question de désaccord en raison de l'influence précédemment soulignée ([1]) des conditions du traitement thermique sur la composition du solide en résultant.

Évolution de la composition avec le taux de déshydratation, influence des conditions du traitement déshydratant sur cette composition et vitesses de dissolution sont en accord avec le mécanisme avancé par R. Goton ([4]) pour rendre compte de la dissociation thermique de l'hydrargillite. Celle-ci aurait lieu en deux étapes :

(1) Hydrargillite → Phase intermédiaire → Boehmite cristallisée.
(2) Hydrargillite → Solide amorphe.

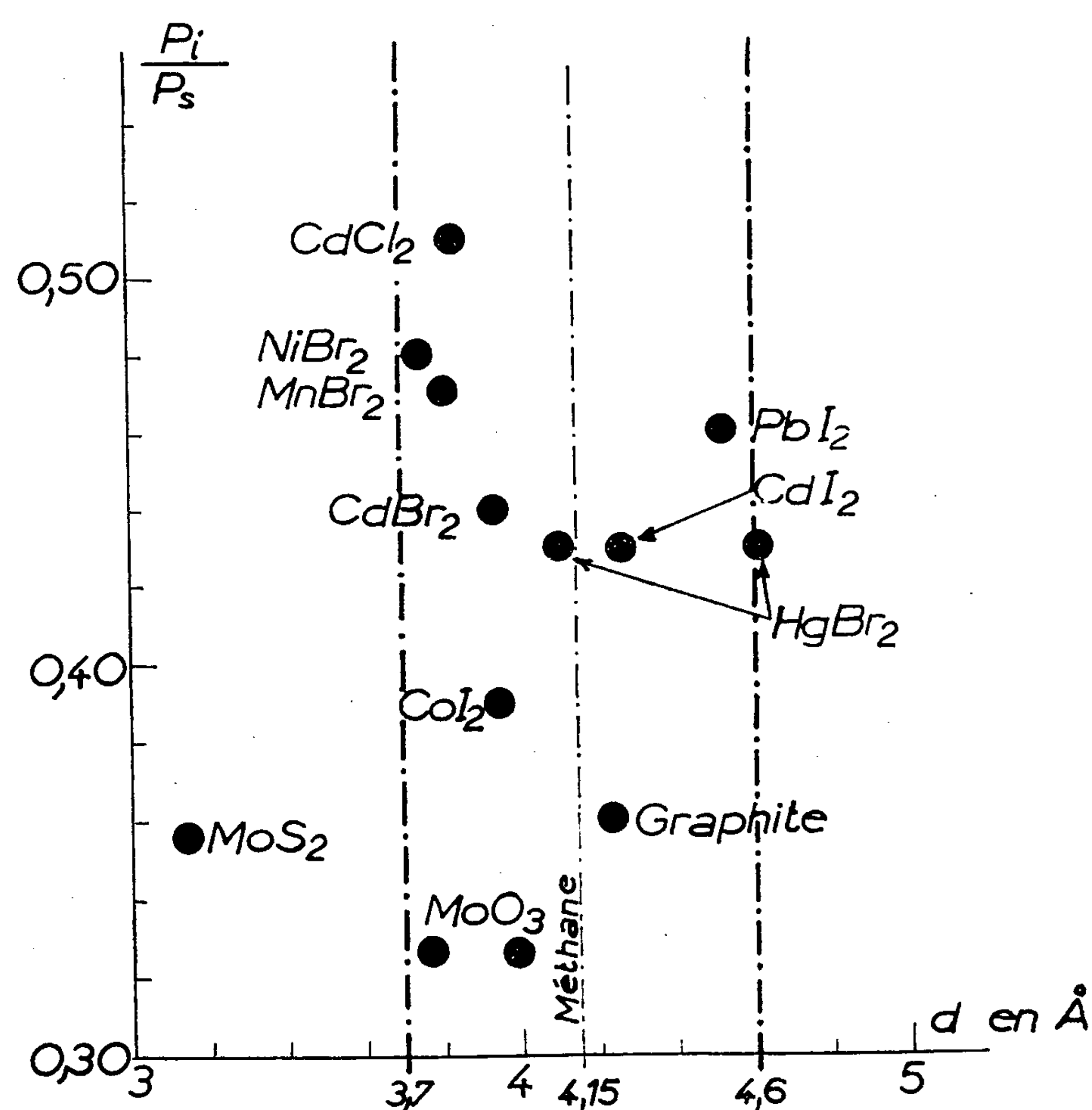
La deuxième réaction ne prenant de l'importance que lorsque la boehmite est presque totalement formée.

(*) Séance du 9 avril 1956.
([1]) R. Courtial, Y. Trambouze et M. Prettre, *Comptes rendus* 242, 1956, p. 1607.
([2]) Y. Trambouze et R. Courtial, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1029.
([3]) *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 983.
([4]) *Thèse*, Lyon, 1955,

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isotherme d'adsorption « à marches » et influence des paramètres cristallins de l'adsorbant sur ces isothermes.* Note (*) de MM. **Lucien Bonnetain, Xavier Duval, Maurice Letort** et **Pierre Souny**, présentée par M. Georges Chaudron.

Certains d'entre nous ont signalé ([1]) une forme originale d'isotherme d'adsorption. Celle-ci se manifeste particulièrement bien dans l'adsorption du

méthane à — 195°C (au-dessous du point de fusion : — 182,6°C) sur le graphite et d'autres corps. En outre du point B caractéristique classique de la formation de la première couche adsorbée, le tracé de l'isotherme fait apparaître nettement deux accidents qui correspondent à peu de choses près à la formation d'une *deuxième*, puis d'une *troisième* couche adsorbée. La fin de la formation de la seconde couche se traduit en particulier par une adsorption massive à pression quasiment constante p_i; pour cette pression l'isotherme montre une « marche » presque verticale. Ce phénomène a été étudié depuis par Halsey et coll. [2] sur le graphon (noir de carbone graphitisé).



Il semble que pour expliquer ce phénomène, il faille étendre à la seconde couche la théorie de R. H. Fowler et E. A. Guggenheim [3] concernant les changements de phase dans une monocouche. Cette théorie postule que les molécules du gaz sont adsorbées par sites et que le changement de phase est provoqué par de fortes interactions latérales qui sont maximum pour des distances entre sites voisines de celles des molécules de méthane dans son propre réseau.

En plus des corps mentionnés dans cette première Note [1] (graphite naturel et artificiel, molybdénite MoS_2, $CdCl_2$, CdI_2, $MgBr_2$) nous avons retrouvé dans les mêmes conditions, ce type original d'isotherme pour *cinq autres corps :* MoO_3, $CdBr_2$, $MnBr_2$, $NiBr_2$, CoI_2, PbI_2.

Ces espèces cristallines parmi lesquelles le graphite est typique sont lamellaires. Elles ont deux caractères communs :

1° il y a développement largement prépondérant d'*un seul type* de surface (qui correspond aux plans de clivage du cristal);

2° considérée à l'échelle atomique cette surface est comme dans le graphite, *chimiquement uniforme;* c'est dire qu'elle est constituée d'atomes (ou d'ions) d'un même élément métalloïdique (S pour la molybdénite, O pour MoO_3, halogène pour les halogénures) qui, placés vers l'extérieur de la couche, masquent, par leurs grandes dimensions, les atomes (ou ions) métalliques.

Cependant, pour ces diverses espèces cristallines, la pression relative p_i/p_s (p_s étant la pression saturante de CH_4 à — 195°C) pour laquelle se place la « marche » de l'isotherme varie sensiblement (de 0,3 à 0,5 environ). Il était intéressant de rechercher si ces variations traduisent, comme il paraissait naturel de l'attendre, l'existence de certaines compatibilités entre le réseau de l'adsorbat et celui du méthane solide.

Dans tous les cristaux examinés, les atomes (ou ions) métalloïdiques qui forment la couche extérieure des lamelles, sont équidistants. Il est donc possible de caractériser la structure du cristal par la seule distance *d* qui sépare deux atomes (ou ions) immédiatement voisins dans la même couche; ces valeurs de *d* sont portées dans le graphique ([4]). Pour $HgBr_2$ et MoO_3 dont la structure est moins simple, sont portés les deux écartements qu'on doit considérer ([4]). Enfin, pour le graphite, est portée la distance séparant les centres des hexagones du plan de clivage.

Mis à part MoS_2, il est remarquable que ces distances *d* ne diffèrent pas de plus de 10 % de la distance minimum entre molécules CH_4 dans le méthane cristallisé (4,15 A) ([5]). Ces résultats font apparaître une nette analogie avec les phénomènes d'épitaxie.

Ces points expérimentaux ne permettent pas de distinguer une courbe régulière; mais il faut noter que nous ne tenons pas compte d'autres facteurs importants qui interviennent certainement, comme la chaleur d'adsorption.

Dans l'ensemble, il semble cependant que l'adsorption massive caractéristique de la seconde couche adsorbée se fait à pression (relative) de méthane d'autant plus basse que le cristal se rapproche plus, par les dimensions de sa maille, de celle du méthane cristallisé.

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1353.

(2) J. H. Singleton et G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1954, p. 330.

(3) *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1939, p. 432.

(4) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, New York, **1**, 1948.

(5) H. H. Mooy, *Nature*, **127**, 1931, p. 707.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La bande d'absorption à 2420 Å de la silice vitreuse : Impureté germanium et perte d'oxygène.* Note de M. **Vittorio Garino-Canina**, transmise par M. Charles Mauguin.

Plusieurs travaux ont paru ces derniers temps, au sujet des centres de « couleur » dans la silice vitreuse (1), (2), (3), (4), (5), (6). Nous présentons ici un fait nouveau qui, associé aux résultats précédents, doit permettre de faire le point en ce qui concerne la bande d'absorption à 2420 Å, le mécanisme intime des phénomènes présentant toutefois encore quelques incertitudes. Nous savons que :

1° le quartz ne présente jamais de bande d'absorption à 2420 Å;

2° la silice vitreuse obtenue par fusion de quartz en *conditions réductrices*, présente toujours cette bande, à laquelle est associée une émission par luminescence (3);

3° si les conditions de fusion du quartz sont oxydantes, le verre obtenu ne présente jamais ladite bande;

4° les centres absorbants peuvent migrer sous l'action du champ électrique à haute température (environ 1000° C) et se dirigent *vers la cathode*; on obtient ainsi une silice sans bande d'absorption (3);

5° si une telle silice est chauffée à une température de 1400° C (ou supérieure) en conditions réductrices, la bande réapparaît (ainsi que la luminescence); si les conditions sont oxydantes, la bande ne réapparaît pas (2), (3), (4), (5).

Nous avions admis que les centres étaient associés à un faible écart aux conditions stœchiométriques (1), (4), (5). Un fait nouveau nous oblige à réviser cette interprétation.

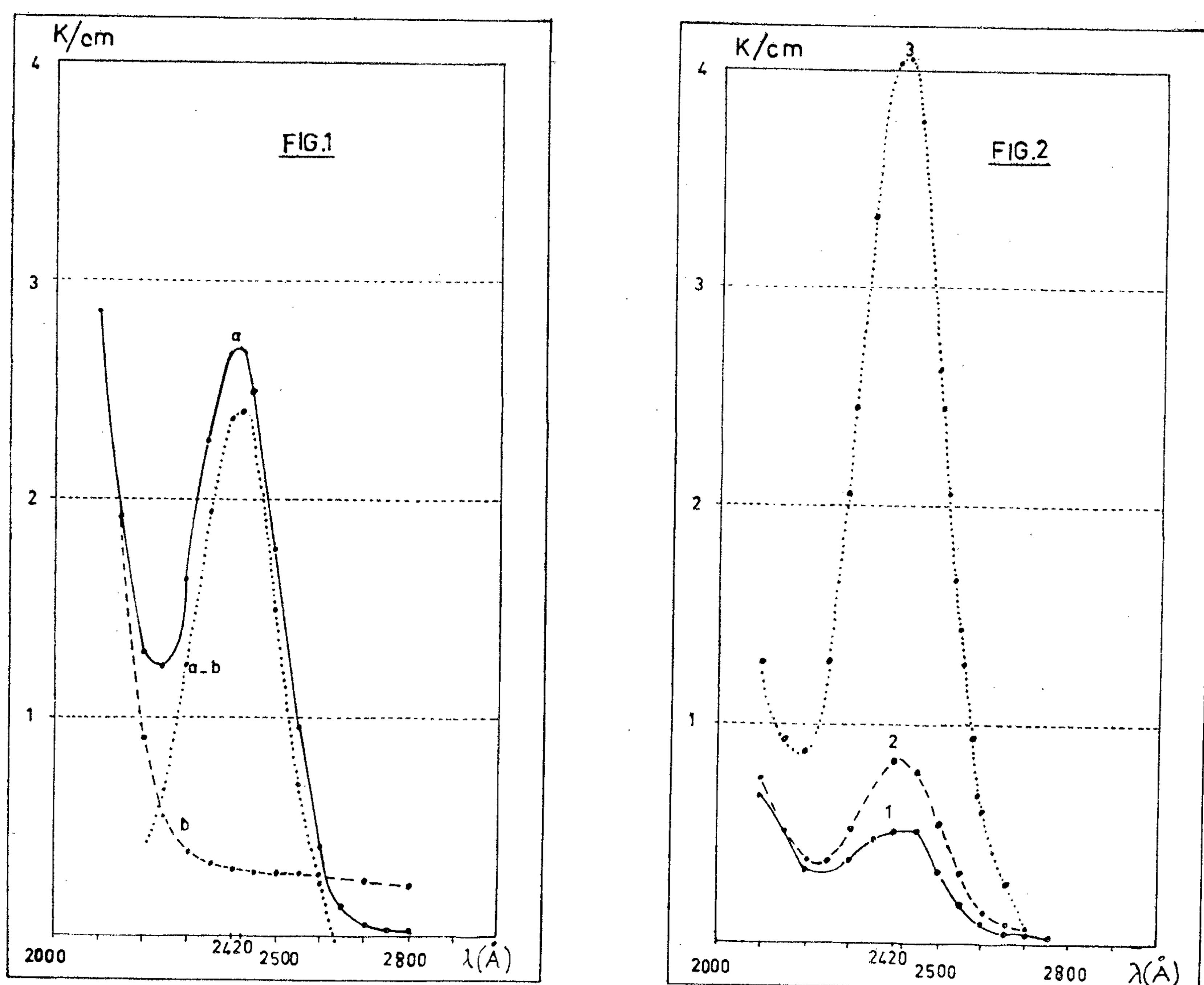
Si on additionne à la silice de petites quantités de GeO_2, on observe les phénomènes qui sont représentés par la figure 2.

Le coefficient d'absorption à 2420 Å croît avec la quantité de germanium contenu dans le verre SiO_2. Les centres absorbants ainsi obtenus ont les propriétés décrites ci-dessus, en particulier ils peuvent migrer sous l'action du champ à chaud.

Nous devons admettre (et ceci a été mis en évidence par voie chimique) que le quartz naturel (et souvent le quartz de synthèse) contient habituellement des traces de germanium de l'ordre de 10^{-6}. Les conclusions que nous avions données (1), (5) sont donc à modifier. Il faut admettre que le verre $(Si, Ge)O_2$ (Ge en traces) n'a pas une composition stœchiométrique, l'oxyde de germanium étant le « *véhicule* » *de la perte d'oxygène* constatée. Ceci est en accord avec les résultats de Cohen (2).

Dans la figure 1, la courbe *a* se réfère à une silice contenant 3.10^{-5}, en

poids de germanium; la courbe *b* se réfère à la même silice d'où on a fait disparaître les centres par migration ([3]), ([4]) : les analyses chimiques *n'ont pu démontrer de différence dans la teneur en germanium des deux échantillons a et b* qui avaient, avant traitement, la même courbe d'absorption; les mêmes résultats ont été obtenus sur des silices contenant de plus fortes teneurs en germanium.



Courbes d'absorption de Verres de silice avec addition de germanium.

Fig 1.

a. Silice contenant 3.10^{-5} Ge.
b. Même composition que *a*; les centres ont disparu par migration.

Fig. 2.

1. Pas d'addition, la bande est due au germanium contenu dans le quartz, à une teneur de l'ordre de 10^{-6}.
2. Échantillon contenant 5.10^{-6} Ge.
3. Échantillon contenant 5.10^{-5} Ge.

La formule de A. Smakula ([7]) nous permet de calculer le nombre de fn_0 où n_0 est le nombre de centres absorbants par centimètre cube et f la force optique de la transition responsable de l'absorption. Si on pose $f = 1$ (ce qui est probablement faux), on trouve généralement que le nombre de

centres absorbants par centimètre cube est beaucoup plus petit que le nombre d'atomes Ge, *le rapport dépendant des conditions de fusion.* Il faudrait prolonger les mesures en dessous de 2 000 Å, l'absorption n'étant peut-être pas centrée autour de 2 420 Å.

Les phénomènes peuvent être ainsi interprétés : l'oxyde de germanium incorporé au verre SiO_2 (et qui représente quelques centièmes du germanium ajouté au quartz, le reste étant volatilisé pendant la fonte) est *partiellement* réduit : Ge remplace Si dans le « réseau » vitreux, mais autour de certains « ions » Ge^{IV} on aura alors des lacunes d'oxygène capables de piéger deux électrons; ces lacunes constitueraient les centres absorbants. Cette hypothèse nous semble préférable à celle des atomes interstitiels à cause des résultats des analyses chimiques sur des échantillons de type *a* et *b* de la figure 1.

La migration des centres consisterait en la diffusion dirigée des lacunes anioniques sous l'action du champ.

(1) R. YOKOTA, *J. Phys. Soc. Jap.*, 7, n° 3, 1952, p. 316.
(2) A. J. COHEN, *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 23, n° 4, 1955, p. 765.
(3) V. GARINO-CANINA, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1331; demande de brevet en France, n° prov. 686.934 au nom de Quartz et Silice en date du 5 mars 1955.
(4) V. GARINO-CANINA, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1765.
(5) V. GARINO-CANINA, *Cahiers de Physique* (octobre 1955), n° 62, p. 1 et suite aux Cahiers suivants.
(6) P. W. LEVY, *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 23, n° 4, 1955, p. 764.
(7) A. SMAKULA, *Z. Phys.*, 57, 1930, p. 603.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Durcissement des ferronickels voisins de* Ni_3Fe *par écrouissage et surstructure.* Note (*) de MM. **Émile Josso** et **Xavier Waché**, transmise par M. Pierre Chevenard.

La transformation désordre → ordre dans Ni_3Fe s'accompagne d'un durcissement dont la grandeur est liée à la nature de l'état désordonné initial. Faible quand le désordre a été engendré par trempe, le durcissement devient considérable si le désordre résulte d'un écrouissage.

Il est généralement admis que l'établissement d'une surstructure dans une solution solide cubique à faces centrées ne se manifeste par des variations importantes de dureté, que si la mise en ordre est accompagnée d'une modification de forme du réseau cristallin. Ainsi, l'alliage AuCu, cubique à l'état désordonné et tétragonal après arrangement ordonné, subit un durcissement considérable au cours de la transformation désordre → ordre, alors que les propriétés mécaniques de l'alliage $AuCu_3$, qui reste cubique, sont comparativement beaucoup moins influencées par l'état structural. De même, la dureté

du ferronickel Ni_3Fe (75,9 % Ni) qui conserve toujours, lui aussi, une maille cubique à faces centrées, était jusqu'ici réputée peu sensible aux réarrangements des atomes. En fait, on savait que ce métal est rendu un peu plus tenace par la mise en ordre, qui augmente sa dureté Vickers de 30 à 40 kg/mm².

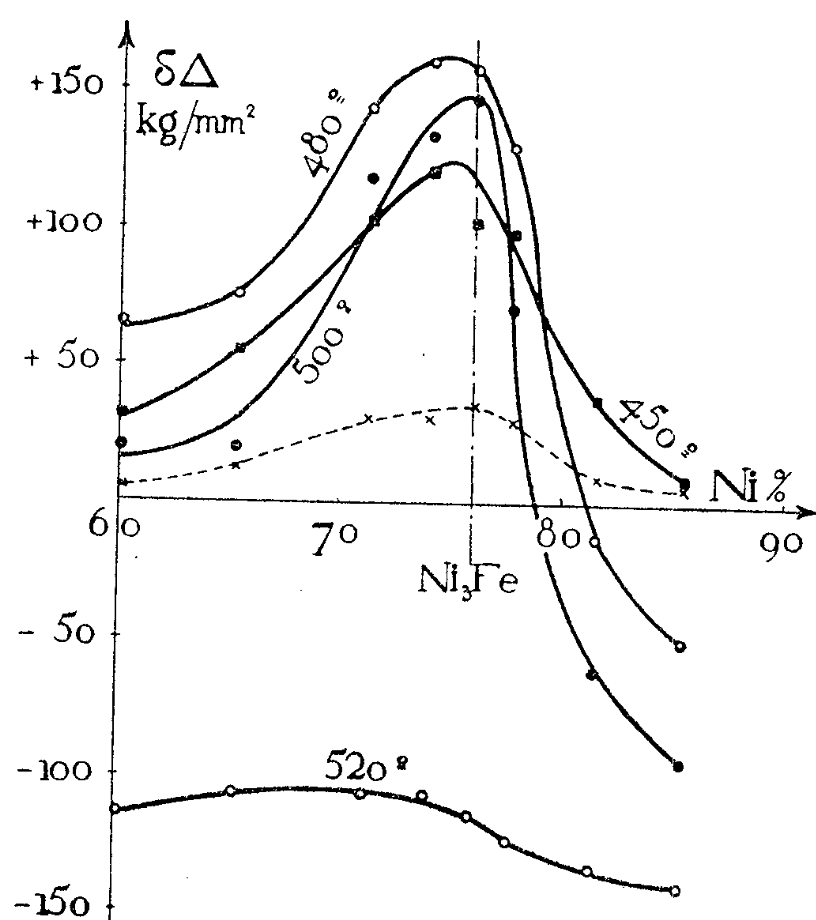


Fig. 1.

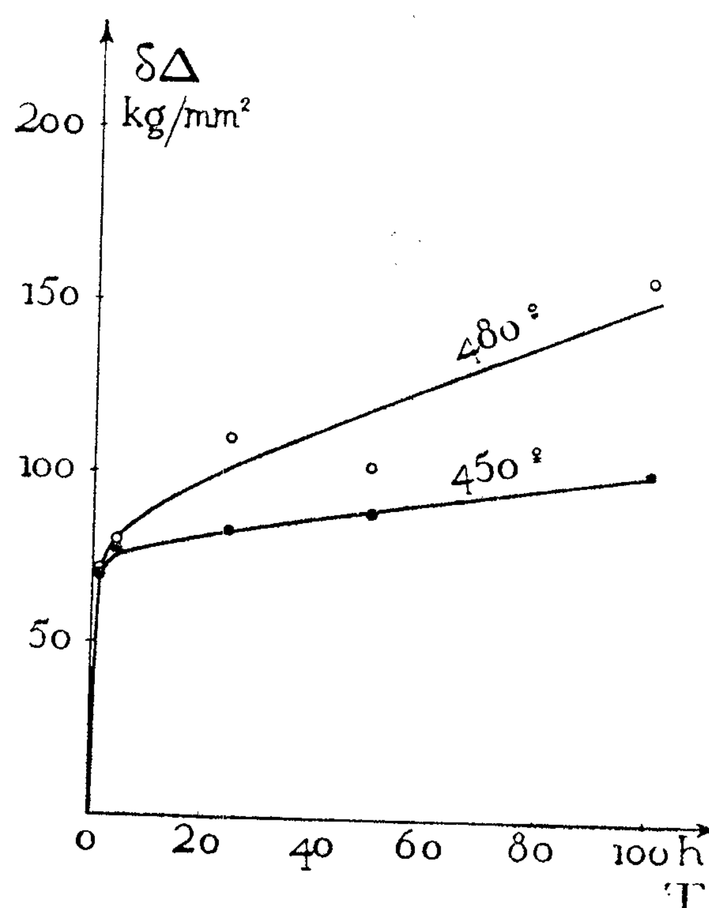


Fig. 2.

Fig. 1. — En traits pleins : Métal initialement écroui; *v*, Variation de dureté Vickers (HV 10) par maintien de 100 h aux températures inscrites au droit des courbes. En traits interrompus : Métal initialement trempé; *d*, Durcissement par maintien de 100 h à 450° C.

Fig. 2. — Cinétique du durcissemeut par maintien à 450 et 480° C dans Ni_3Fe préalablement écroui (réduction de section égale à 80 %).

Nous avons constaté qu'en réalité, l'aptitude de Ni_3Fe au relèvement des caractéristiques mécaniques, quand l'ordre s'établit, dépend du mode d'obtention de l'état désordonné initial : le durcissement, médiocre quand le désordre a été stéréotypé par trempe, devient extrêmement important si ce désordre *résulte d'un écrouissage intense*. Ces observations sont illustrées par la figure 1 qui donne, en fonction de la teneur en nickel, la variation de dureté provoquée par des séjours de 100 h à différentes températures, dans des rubans écrouis ayant subi une réduction de section de 80 % par laminage à froid, et qui reproduit également, à titre comparatif, les durcissements obtenus par maintien de 100 h à 450° C sur les mêmes matériaux trempés à 1 000° C dans l'eau.

L'effet durcissant associé à la transformation désordre → ordre est bien mis en évidence par les courbes correspondant aux recuits à 450-480 et 500° C. Il passe par un maximum (supérieur à 160 kg/mm² dans le cas le plus favorable) autour de Ni_3Fe et diminue rapidement lorsqu'on s'éloigne de cette composi-

tion privilégiée, la décroissance étant plus accentuée, comme cela est prévisible, du côté où l'écart correspond à un enrichissement en nickel. La variation de dureté, en fonction de la température de traitement, suit une loi complexe, car elle résulte de l'action combinée de deux phénomènes indépendants : d'une part, un durcissement qui est maximum pour le degré d'ordre optimum, atteint un peu au-dessous de la température critique; d'autre part un effet banal d'adoucissement d'autant plus marqué que la température plus élevée.

Il existe donc, pour chaque composition, un compromis qui procure la plus forte dureté. Si le maintien est effectué au-dessus de la température critique, le métal reste à l'état désordonné, l'action durcissante disparaît, l'adoucissement subsiste seul. C'est la raison pour laquelle les compositions proches de Ni_3Fe, dont la température critique se situe juste au-dessus de 500° C ([1]) voient leur dureté subir une chute énorme de 250 kg/mm² lorsque la température de recuit s'élève de 500 à 520° C.

La figure 2, qui traduit la cinétique du durcissement au cours des recuits à 450 et 480° C, révèle qu'une part importante du gain de dureté est acquise pendant les premières heures.

Ce processus, qui consiste à exalter, par écrouissage préalable, l'effet durcissant normalement associé à la réorganisation ordonnée de l'édifice atomique, permet d'atteindre des duretés Vickers (HV 10) de l'ordre de 450 kg/mm². Contrairement au « durcissement structural » qui conduit à des nombres équivalents, ce mécanisme nouveau ne fait intervenir aucun élément d'addition et conserve l'alliage à l'état de solution solide. Il paraît présenter un certain caractère de généralité car nous l'avons rencontré dans d'autres nuances susceptibles d'acquérir un arrangement atomique ordonné ([2]).

(*) Séance du 4 avril 1956.

([1]) E. Josso, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1467.

([2]) X. Waché et E. Josso, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 510.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'onctuosité des lubrifiants en présence du gaz carbonique* CO_2 *en fonction des constantes diélectriques et à des pressions variées.* Note (*) de MM. **Grégoire Volovick** et **Flavien Lazarre**, transmise par M. René Thiry.

Étude des variations de l'onctuosité des lubrifiants [$\varphi = (F - f)/F$] à différentes pressions en présence d'un milieu gazeux constitué par le gaz carbonique CO_2. Variation de l'onctuosité en fonction des constantes diélectriques du couple gaz-huile.

Dans le présent travail sur la variation de l'onctuosité des huiles de graissage pour les machines frigorifiques ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), nous avons étudié comment varie cette onctuosité φ à différentes pressions p

du gaz frigorigène, gaz carbonique CO_2. L'un des facteurs agissant sur l'onctuosité étant le moment électrique du lubrifiant qui baigne les pièces mobiles, nous avons essayé de voir comment φ varie en fonction du pouvoir inducteur spécifique du couple huile + gaz frigorigène.

Les mesures des constantes diélectriques du couple huile + gaz frigorigène ont été faites par la méthode de pont en courant alternatif décrite dans une Note précédente ([5]).

Les résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessous pour différentes pressions.

			Constantes diélectriques.				Onctuosité.
Pressions (kg/cm²).	$t°$ C.	Temps (mn).	Huile + azote.	CO_2 + huile inc.	CO_2 + huile Irak.	CO_2 + huile vaseline.	Huile incong. + CO_2.
0	25	960	2,274	2,302	2,251	2,177	0,280
10	–	–	–	2,290	2,249	2,173	0,250
20	–	–	–	2,275	2,242	2,167	0,200
30	–	–	–	2,258	2,229	2,158	0,160
40	–	–	–	2,239	2,213	2,145	0,125
50	–	–	–	2,219	2,195	2,128	0,100
60	–	–	–	2,208	2,186	2,119	0,087

Nous donnons aussi les constantes diélectriques pour les lubrifiants incongelables + azote, les lubrifiants incongelables + CO_2 (courbe A) et à titre de comparaison une huile raffinée en provenance d'Irak (courbe B) et une

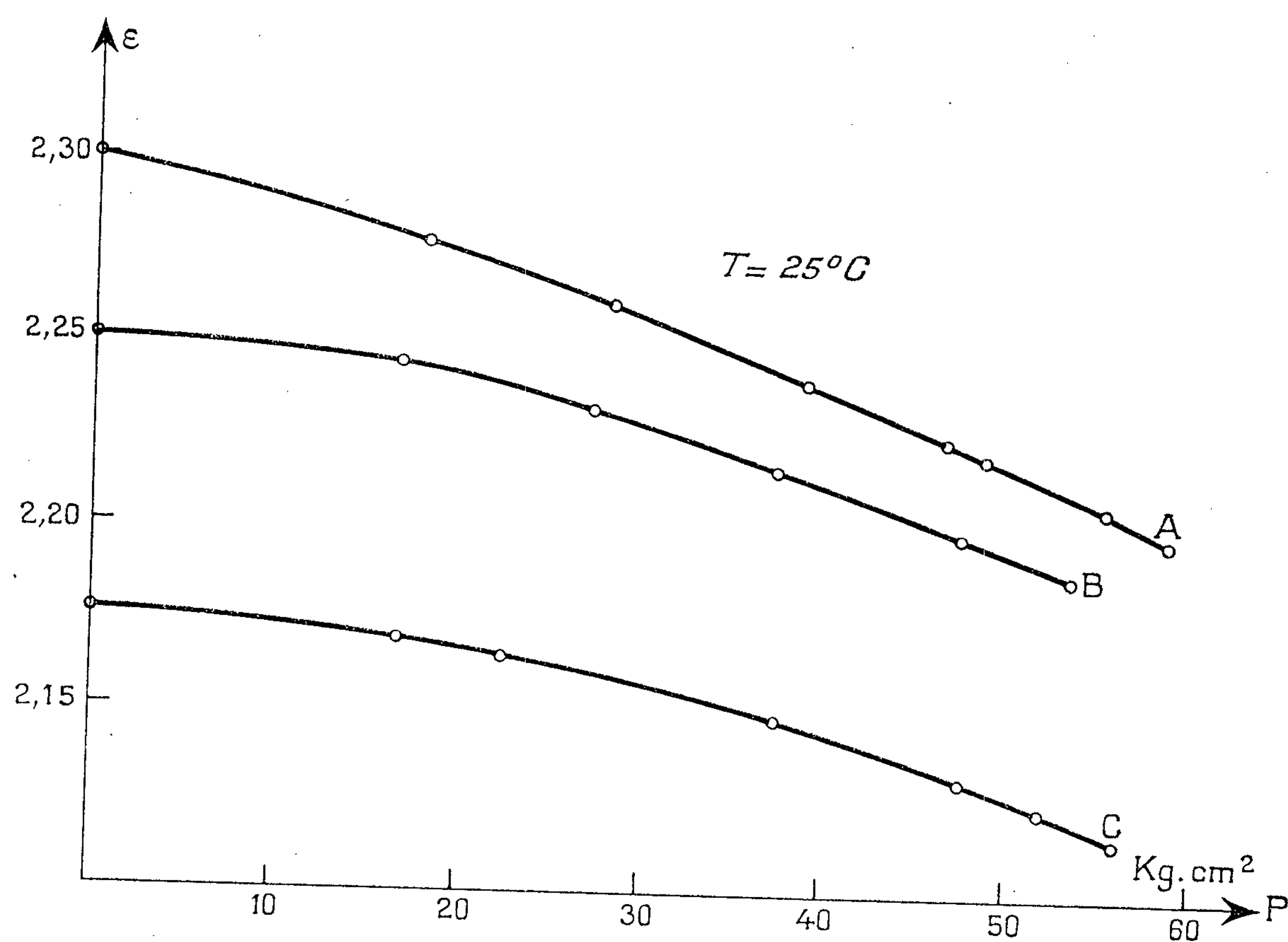


Fig. 1.

huile de vaseline Codex (courbe C) soumis à des pressions de CO_2 allant jusqu'à 60 kg par cm² (*fig.* 1).

Les valeurs données sont celles qui ont été obtenues au bout de 15 h au moins d'application de la pression du gaz. On est ainsi certain d'avoir atteint l'équilibre de dissolution du gaz. Par la courbe (*fig.* 2), nous donnons les variations de l'onctuosité du même lubrifiant en fonction de ε jusqu'à 60 kg/cm².

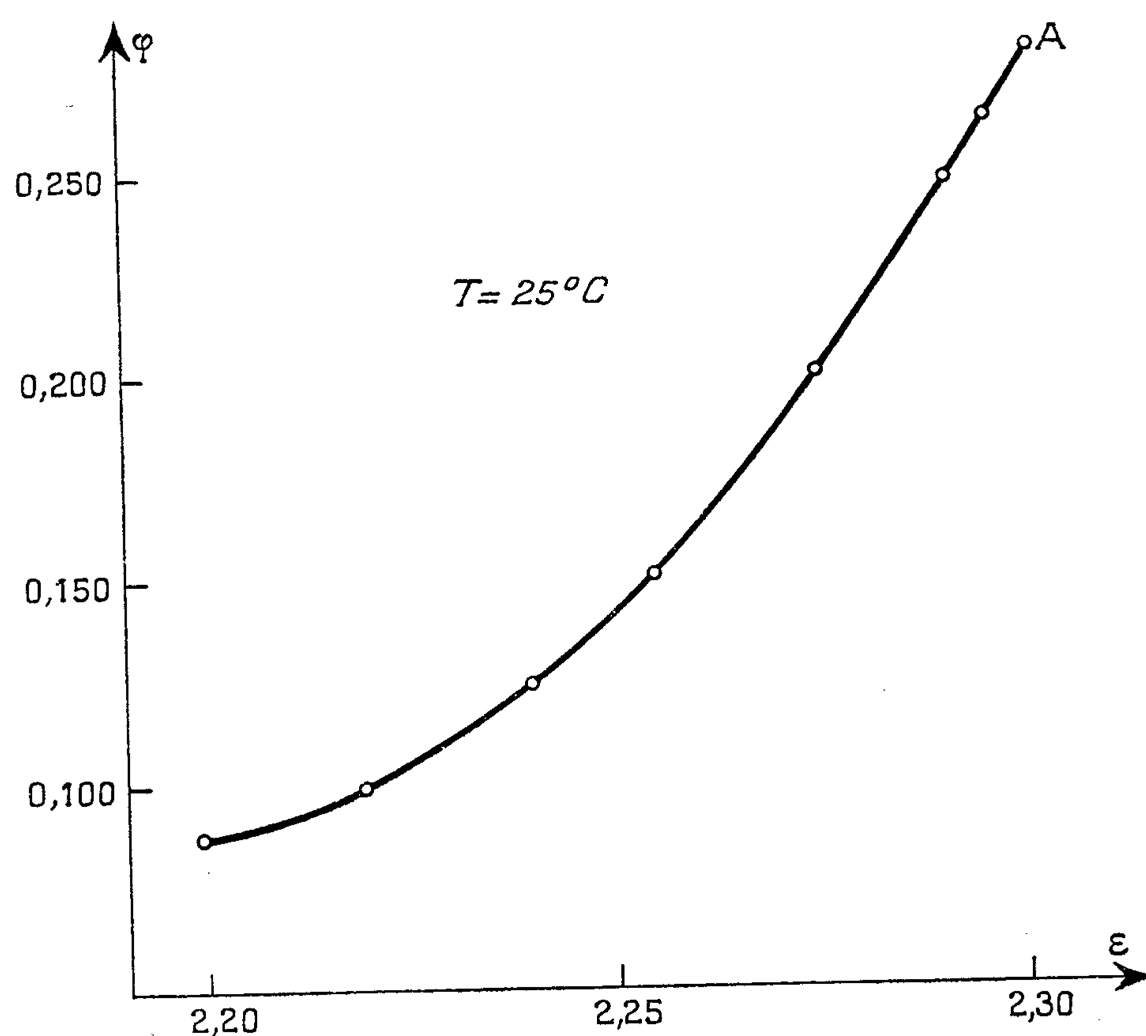


Fig. 2.

Remarque. — Il faut noter ici que c'est l'onctuosité limite que nous avons portée sur l'ordonnée. En réalité (3) lors de l'établissement de chaque pression l'onctuosité décroît en passant par plusieurs paliers provisoires pour enfin aboutir au palier définitif au bout de 6 à 10 h. Le phénomène est réversible.

Comme dans le cas de l'azote, on voit le rôle extrêmement important joué par la pression du gaz au contact de l'huile, qui abaisse considérablement l'onctuosité du lubrifiant.

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) *Voir* Volovick, *Groupement Français pour le développement des recherches aéronautiques.* Note technique n° 23.

(2) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1354.

(3) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 916.

(4) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 459.

(5) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 302.

(6) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 483.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Note sur l'emploi des liants hydrauliques comme agents de condensation dans les réactions organiques s'effectuant avec départ d'eau.* Note (*) de MM. **Marcel Lepingle** et **John Elian**, transmise par M. Jean Timmermans.

L'un des auteurs s'étant particulièrement intéressé à l'étude des silicates et produits connexes, s'est demandé si les sels anhydres intervenant dans la composition des ciments ne pouvaient être utilisés comme tiers agent dans les condensations organiques qui s'effectuent avec départ d'eau. Ces réactions sont caractérisées par un état d'équilibre entre constituants initiaux et finaux qu'il importe de déplacer continuellement si l'on désire que la réaction soit complète. Deux conditions essentielles doivent être remplies : réalisation de conditions telles que la réaction s'amorce et soit entretenue (catalyseurs, température), élimination continue du champ de la réaction de l'eau formée au cours de celle-ci.

Dans le cas des esters, on recourt habituellement à l'acide sulfurique ou à des acides sulfonés, comme agents actifs, tandis que l'on cherche à éliminer du champ de la réaction un des produits finaux par distillation simple ou sous forme de mélange azéotropique bi ou ternaire.

La méthode appliquée par les auteurs ne nécessite aucune séparation des produits formés; l'eau naissante étant fixée au fur et à mesure de sa formation par les sels anhydres constitutifs des liants hydrauliques. Les sels de chaux présents dans ces liants amorcent et entretiennent la réaction au fur et à mesure qu'ils s'hydratent.

La substitution d'un ciment à des acides forts évite l'altération des produits présents. La réaction peut être considérablement accélérée en opérant sous pression, puisque l'eau libérée passe immédiatement dans une phase solide et cesse de ce fait d'être gênante.

Pour obtenir les esters, il suffit de mélanger les deux constituants déshydratés en proportion telle que l'un d'eux soit en excès. D'ajouter ensuite une quantité suffisante de ciment calculée en partant de sa composition chimique avant et après hydratation, telle qu'elle soit suffisante pour absorber la totalité de l'eau formée au cours de la réaction. Le mélange est chauffé à reflux jusqu'à disparition du constituant en proportion la plus faible, puis on sépare l'ester formé par distillation, entraînement par la vapeur ou extraction au moyen d'un tiers solvant.

Les auteurs ont notamment préparé par cette méthode l'acétate d'éthyle, le formiate d'isopropyle, l'adipate diéthylique, le palmitate de méthyle. Les rendements obtenus sont, dans tous les cas, compris entre 80 et 90 %.

Pour préparer les amines, amides, ou nitriles, on fait barboter, en présence d'une quantité de ciment suffisante pour absorber l'eau formée au cours de la

réaction, l'ammoniac anhydre dans l'alcool ou l'acide liquide, fondu ou dissous dans un solvant anhydre et chimiquement inerte dans les conditions réalisées (l'emploi d'un alcool, par exemple, est exclu dans le cas de la préparation des amines) on obtient l'amide ou le nitrile à volonté, en dosant en conséquence la quantité de ciment présente dans le mélange. Les procédés de séparation des produits obtenus sont les mêmes que dans les cas des esters.

Les auteurs ont préparé par cette méthode :

a. les amines correspondant à l'alcool isobutylique, aux alcools gras, au phénol, (aniline), etc. :

b. les amides et nitriles des acides acétique, benzoïque, laurique, etc.

Dans tous les cas, les rendements dépassent 90 %.

Des différents types de mélanges actifs utilisés, ce sont ceux qui conduisent à la formation préférentielle de sel de Candlot (sulfo-aluminate de chaux à 30 mol. H_2O) qui apparaissent les plus actifs et les plus économiques. Ce sel se forme notamment au cours de l'hydratation du ciment métallurgique sursulfaté, mélange d'environ 85 % de laitier de haut-fourneau granulé et de 15 % de gypse et de clinker de portland. Vers 80°C, 100 g de ce ciment fixent environ 75 g d'eau.

Les autres liants hydrauliques tels que les ciments portland artificiel, alumineux ou à base de laitier conduisent aux mêmes résultats. La quantité d'eau fixée par les sels hydratés calciques qui se forment au cours de leur hydratation est moindre proportionnellement que dans le cas cité précédemment.

Exemples de préparation. — *a*. On chauffe à reflux pendant 6 h un mélange de 60 g (1 mol-g). d'acide acétique et de 138 g (3 mol-g) d'alcool éthylique en présence de 40 g d'un ciment contenant environ : SiO_2,23 % ; Al_2O_3,7 % ; Fe_2O_3,3 % ; CaO,47 % ; SO_3,10 %. Au cours de la distillation on recueille 79 g d'acétate d'éthyle (Rdt 89 %) et 92 g d'alcool éthylique.

b. Sous la pression normale, on fait barboter un courant de gaz d'ammoniac dans 94 g de phénol chauffé au bain-marie vers 90-95° C en présence de 40 g du même ciment. Après 5 h de traitement, l'aniline formée est distillée sous 15 mm de mercure. On en recueille 87 g, ce qui correspond à un rendement de 95 %.

(*) Séance du 4 avril 1956.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la microgéométrie des surfaces d'un laiton α polies électrolytiquement*. Note de M. **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le contraste interférentiel à deux ondes polarisées a permis d'étudier l'influence des facteurs de l'électrolyse sur les micro- et submicroprofils des surfaces d'un laiton α polies dans l'acide orthophosphorique. Les résultats confirment que, contrairement à certaines théories, le processus du polissage n'est pas indépendant des réactivités spécifiques des plans cristallographiques et de leurs perturbations éventuelles.

Les surfaces des métaux et alliages chimiquement homogènes polies électrolytiquement semblent présenter comme caractéristique essentielle l'absence de toute attaque préférentielle, du type figures de corrosion, sur les faces cristallines, même quand une déformation permanente a introduit des perturbations dans le réseau.

Les principales théories proposées pour le mécanisme du polissage électrolytique paraissent bien expliquer pourquoi le processus de la dissolution anodique ne fait pas jouer, au contraire des attaques chimiques et électrolytiques banales, les différences de réactivités spécifiques des divers plans cristallographiques et de leurs accidents.

En fait, le contraste de phase, le microscope électronique, et parfois même le microscope optique, indiquent que la vitesse de dissolution n'est pas toujours rigoureusement constante en tous les points de la surface d'un métal pur. Cependant il est vraisemblable que cet effet est influencé par les conditions d'électrolyse, et que sa mise en évidence dépendra de la sensibilité de la méthode d'observation.

Pour ces raisons nous avons étudié le cuivre et les laitons susceptibles d'acquérir en milieu phosphorique un poli remarquable, sous des conditions facilement contrôlables grâce à la régularité de la courbe $I = f(V)$ et à l'absence de tout échauffement. Les surfaces sont examinées avec le dispositif du contraste interférentiel à deux ondes polarisées, permettant une définition qualitative du profil et la détection de dénivellations pouvant descendre jusqu'à 10-20 Å.

Nous considérerons ici le cas d'un laiton à 37% Zn, auquel se réfère une Note antérieure [1], le cas du cuivre sera exposé ultérieurement.

Les spécimens ($15 \times 10 \times 2$ mm) sont prélevés dans des éprouvettes à divers états (tableau I). Après isolement au vernis de l'une des faces planes et des arêtes latérales, l'autre face est traitée en position horizontale dans l'acide PO_4H_3 de densité 1,34 ou 1,44, pendant des durées variables. Pour chaque expérience la tension aux bornes est maintenue à une valeur fixe, comprise entre le stade des oscillations précédant le palier de I et la fin de ce palier (2,1 V environ) où apparaît le dégagement d'oxygène.

Spécimen n°	Traitements subis.
1	Brut de laminage (réduction de 71% après recuit) + polissage mécanique
2	Comme 1 + recuit 1 h à 600° dans l'azote purifié
3	Comme 2 + traction (13,8 kg/mm², allongement 6%)
4	Comme 2 + traction (18 kg/mm², allongement 15,6%) + polissage mécanique
5	Comme 2 + traction jusqu'à la rupture (33 kg/mm²) + polissage mécanique

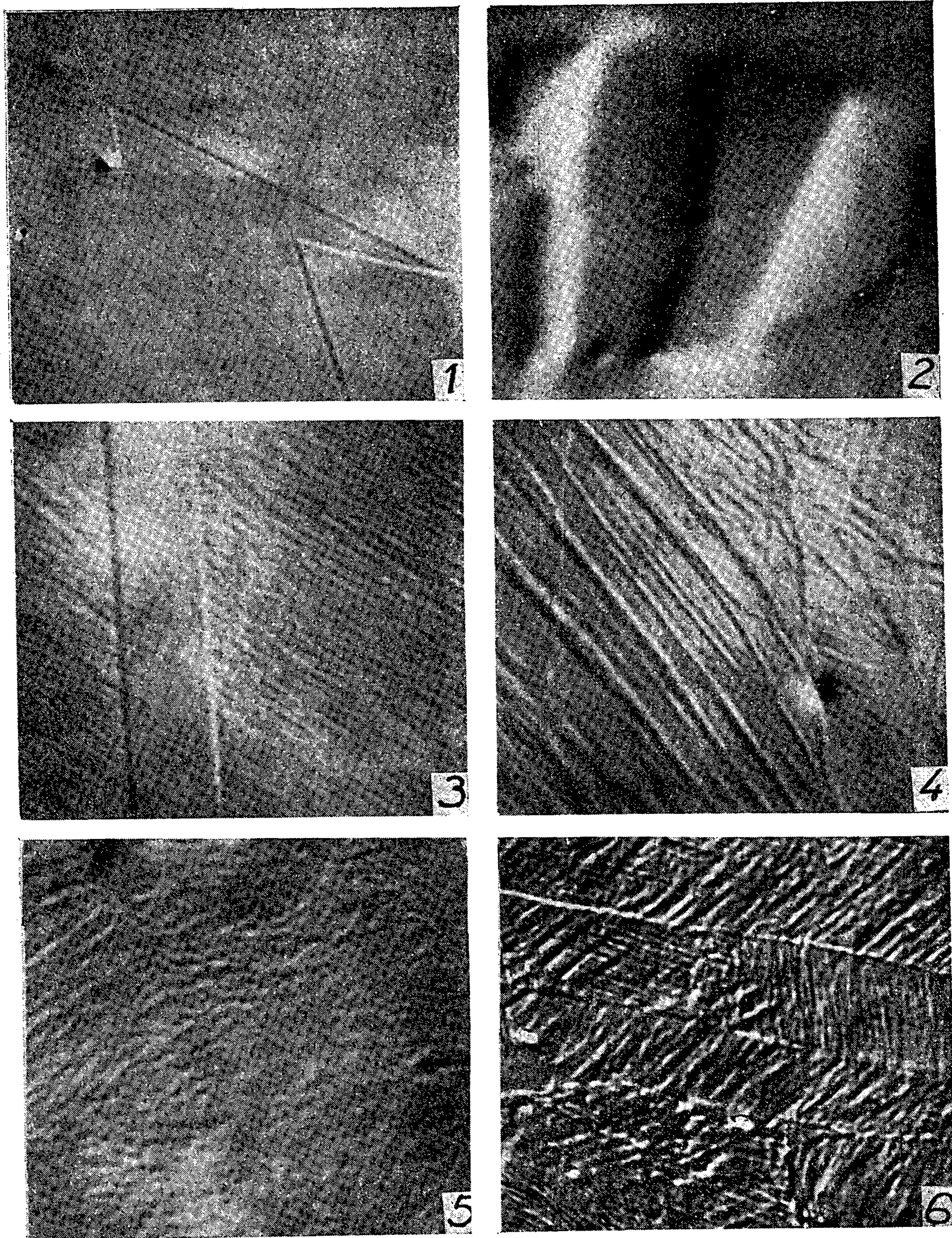


Fig. 1. — Spécimen n° 2; PO_4H_3, $d = 1{,}34$; 1,5 V; 23 mn.
Fig. 2. — Spécimen n° 2; PO_4H_3, $d = 1{,}44$; 1,5 V; 8 mn.
Fig. 3. — Spécimen n° 4; PO_4H_3, $d = 1{,}44$; 1,8 V; 30 mn.
Fig. 4. — Spécimen n° 5; PO_4H_3, $d = 1{,}34$; 1,75 V; 28 mn.
Fig. 5. — Spécimen n° 1; PO_4H_3, $d = 1{,}44$; oscillations, 1 à 1,45 V; 10 mn.
Fig. 6. — Spécimen n° 1; PO_4H_3, $d = 1{,}44$; 50 A/dm².

Toutes les figures sont au grossissement 2 000, à l'exception de la figure 2 qui est au grossissement 400.

Les résultats obtenus se résument comme suit :

1° A chaque spécimen correspond un micro- et un submicroprofils traduisant des différences de vitesses de dissolution locales plus ou moins sensibles aux conditions expérimentales.

2° Le spécimen n° 1, recuit et non déformé, présente la plus grande sensibilité :

a. Lorsque la durée d'électrolyse est suffisamment prolongée (20 mn environ) la section de chaque grain est un plan quasi parfait décalé verticalement par rapport à ses voisins. Les plus faibles dénivellations (20 à 50 Å, et quelquefois à l'extrême limite de sensibilité de la méthode) sont obtenues avec une tension comprise entre 1,6 V et le stade des oscillations (*fig.* 1);

b. Pour de courtes durées d'électrolyse les faces cristallines sont des cuvettes ou des bosses de pente maximum au voisinage des frontières (*fig.* 2). Cet aspect est probablement une conséquence de l'intense corrosion précédant l'établissement de la couche de diffusion responsable de l'effet de polissage;

c. Certains grains montrent parfois des indices d'un submicrogravage non résolu au grossissement maximum de 2 500. Le phénomène apparaît plus fréquemment avec la solution de densité 1,44.

3° Les glissements et désorientations des plans cristallographiques provoqués par le laminage et la traction entraînent de sérieuses variations des vitesses de dissolution locales, d'où la mise en évidence de la microstructure écrouie (*fig.* 3 à 5). Avec ces spécimens, et surtout pour les plus forts écrouissages, l'influence des conditions de l'électrolyse devient moins facile à apprécier.

4° En microscopie ordinaire toutes les surfaces présentent un haut degré de poli à l'observation visuelle. Des indices de la structure sont seulement décelables sur les photomicrographies des spécimens n°s 1 et 5 fortement écrouis.

En résumé, les réactivités spécifiques des plans cristallographiques, de leurs désorientations ou accidents, interviennent encore dans le processus du polissage électrolytique. Les micro et submicroprofils qui en résultent dépendent d'autre part des conditions opératoires. La figure 6 montre par exemple l'exagération considérable du relief lorsque, comme c'est le cas du polissage à l'échelle industrielle, la densité de courant se situe bien au-delà de la fin du palier où apparaît le dégagement d'oxygène.

(1) P. A. JACQUET, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 798.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aspect des taches de Laue en fonction de la géométrie de la déformation de monocristaux d'aluminium.* Note de MM. **Bernard Jaoul** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Le mécanisme de la déformation des monocristaux peut revêtir divers aspects selon l'orientation de l'axe de traction par rapport au réseau cristallin (1). Un glissement pur ne produit pas de distorsion, mais la rotation du réseau au cours d'un allongement est responsable d'hétérogénéités qui se traduisent par divers types de déformation des taches de Laue sur un diagramme de rayons X.

Dans un cristal soumis à un effort de traction, un seul système de glissement se trouve généralement mieux favorisé que les autres. Dans les cristaux cubiques à faces centrées, 12 systèmes sont possibles (plans (111), directions [110]) et il est des cas particuliers où, l'axe de l'éprouvette se trouvant sur une zone symétrique, deux systèmes peuvent se développer simultanément (*fig.* 1); dans le cas où l'axe a une orientation située dans la zone (110)-(111), ces deux systèmes restent également favorisés au cours de la déformation, la position de l'axe de traction dans cette zone pouvant être considérée comme stable.

Pour les autres orientations, la déformation entraîne une rotation du réseau qui peut varier de 0,4 à 1,4 degrés pour un allongement de 1 %. L'axe de déformation se déplace par rapport au réseau, mais la machine de traction maintenant les têtes de l'éprouvette alignées, il se développera des hétérogénéités que nous classerons en trois groupes.

Nous considérerons donc quatre stuctures de déformation faisant intervenir des mécanismes différents et, par suite, des distorsions des taches de Laue de différentes natures :

1° Dans le cas où *deux systèmes de glissements équivalents* (*fig.* 1) se développent au cours de la déformation, il n'y a pas d'astérisme visible, les rotations locales éventuelles, qui auraient lieu aux intersections des glissements, ne pouvant intéresser que de très faibles volumes.

2° Si des *bandes de glissements secondaires* (2) (*fig.* 2) se développent, un léger astérisme apparaît; il correspond à des rotations des parties du réseau formant des bandes, mais celles-ci ne comportant généralement que peu de glissements la désorientation du réseau n'excède pas 2 degrés pour des déformations de 10 %.

3° *Les pliages purs* (*fig.* 3) n'apparaissent que quand un seul système de glissement est actif (axe de traction voisin d'une direction [110]). Ces pliages, qui ne présentent pas de bords nets et pas d'épaisseur, correspondent à une flexion locale des lignes de glissement, flexion due à l'empilement de dislocations de signes opposés de part et d'autre du pliage. Les pliages purs sont responsables d'un astérisme important par suite des grandes flexions locales

visibles sur la micrographie. Pour une déformation de 5 % seulement, la désorientation maxima du réseau dépasse 10 degrés.

4° Si l'axe de l'éprouvette est voisin de (111) et qu'un deuxième système puisse se développer facilement, on pourra voir apparaître des *bandes de glissements multiples*. Les fortes tensions créées par l'empilement des dislocations

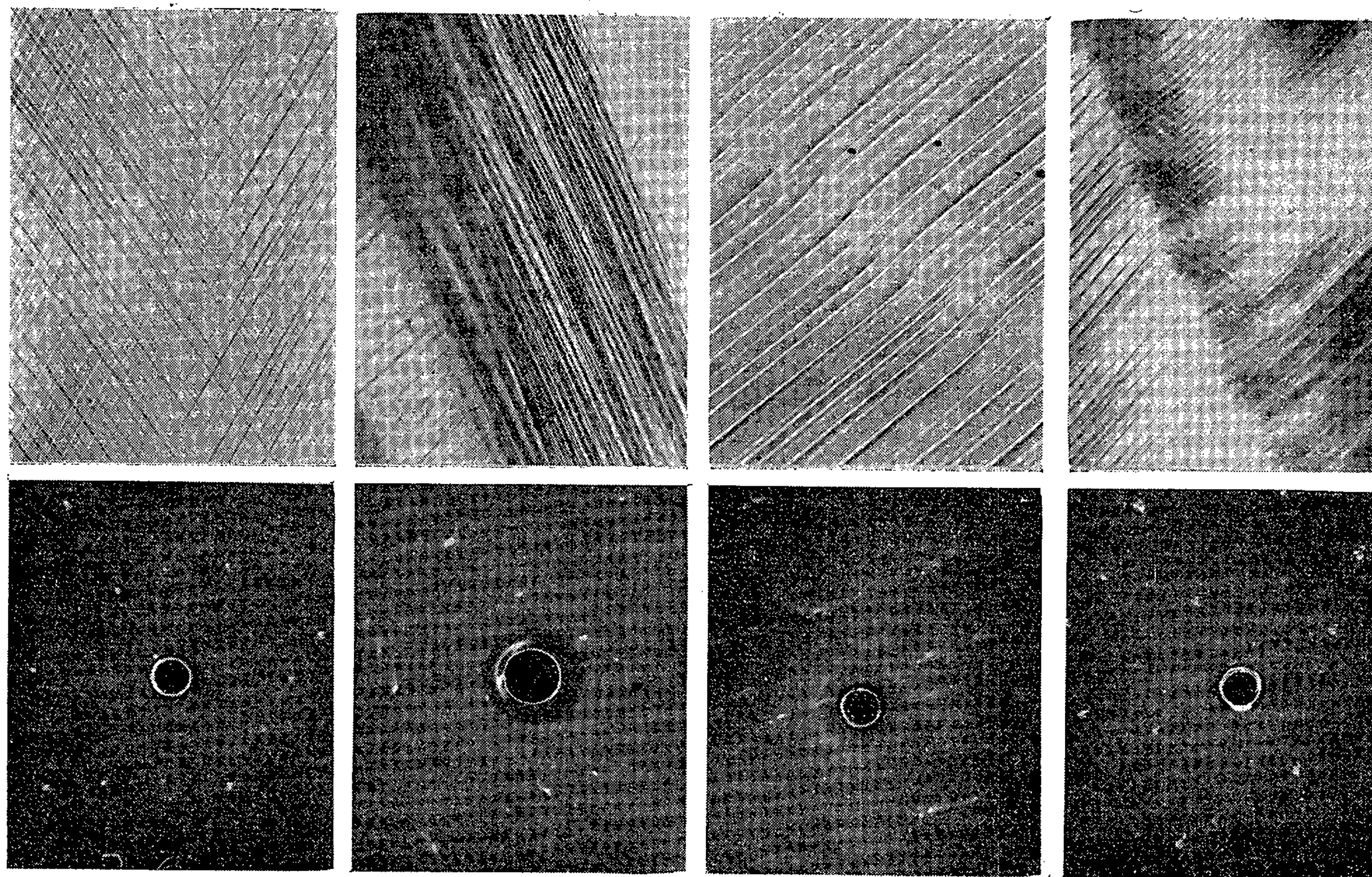


Fig. 1. — ε = 6 %. Fig. 2. — ε = 10 %. Fig. 3. — ε = 5 %. Fig. 4. — ε = 5 %.

Les quatre structures de déformation des monocristaux d'aluminium raffiné (99,99 %) étirés à la température ambiante.
Micrographies au grossissement 100.
Diagrammes de Laue en retour correspondants.

près d'un pliage peuvent faire naître des glissements d'un système secondaire qui auront pour effet de diminuer ces tensions locales ; la désorientation sera alors moindre que dans le cas d'un pliage pur, l'hétérogénéité présente une épaisseur et devient une bande à bords plus ou moins nets ; dans le cas de la micrographie (*fig.* 4), les glissements secondaires ne se sont développés qu'à partir d'un seul côté du pliage et la bande ne présente alors qu'un seul bord net. Il n'y a plus d'astérisme continu : la tache de Laue se décompose en petits points faiblement désorientés par suite de la présence des glissements multiples. On a donc polygonisation par simple déformation à l'ambiante, comme nous l'avions déjà constaté sur les polycristaux ([3]).

Ces quatre types de structure de déformation qui sont tout à fait différents doivent donc correspondre à des réactions diverses au cours d'un traitement thermique et les possibilités de recristallisation en seront fonction.

(1) B. Jaoul et I. Bricot, *Rev. Metall.*, 52, n° 8, 1955, p. 659; B. Jaoul et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2411.

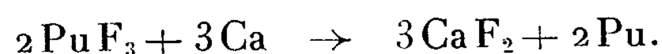
(2) R. W. K. Honeycombe, *J. Inst. Metals*, 80, 1951-1952, p. 45.

(3) B. Jaoul, *Publ. Sc. et Techn. Minist. Air*, n° 290, 1954, p. 29.

MÉTALLURGIE. — *Préparation de plutonium métallique à l'échelle du gramme.* Note (*) de MM. **François Anselin**, **Pierre Faugeras** et **Emmanuel Grison**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit la préparation du trifluorure de plutonium et l'élaboration du métal par réduction calciothermique du trifluorure.

On a préparé de petits globules de plutonium métallique, pesant de l'ordre du gramme, par réduction du trifluorure de plutonium par le calcium :



$$2\,PuF_3 + 3\,Ca \rightarrow 3\,CaF_2 + 2\,Pu.$$

Le trifluorure de plutonium est préparé à partir de l'oxalate de plutonium selon une technique voisine de celle décrite par J. K. Dawson [1].

Bien que l'on opère sur de petites quantités, et que la chaleur de réaction soit moins élevée que dans la réduction du tétrafluorure PuF_4, la réaction se fait dans de très bonnes conditions, sans flux auxiliaire ni addition d'iode, grâce au chauffage continuel, par induction, de la masse réactionnelle. On assure ainsi le démarrage de la réaction, et la décantation du métal. Les rendements ont été de 85 à 90 %.

Avant d'opérer sur des sels de plutonium, on a mis au point la méthode et l'appareillage sur la réaction classique de réduction du tétrafluorure d'uranium, à l'échelle du gramme.

En raison de la grande toxicité du plutonium, tous les appareils décrits ci-dessous sont placés dans des boîtes à gants étanches; celles où l'on manipule le métal sont remplies d'argon pur et sec, tant pour diminuer les risques d'incendie que pour protéger de l'oxydation le plutonium métallique.

Un examen thermogravimétrique du comportement de l'oxalate de Pu III à température croissante dans l'air indique un palier de décomposition à 275°. Au delà de cette température, à la sensibilité de la balance près, on n'observe plus aucun changement de poids. Cette décomposition s'effectue rapidement, mais sans foisonnement. On obtient une poudre cristalline de couleur jaune-vert que le diagramme de rayons X permet d'identifier comme étant l'oxyde PuO_2. L'appareil utilisé est une thermobalance Chevenard à enregistrement photographique. Le rayon lumineux sort de l'enceinte étanche à travers une lame à faces parallèles.

La fabrication du trifluorure comprend deux phases : la décomposition de l'oxalate, puis la fluoration de l'oxyde. Le dispositif expérimental comporte :

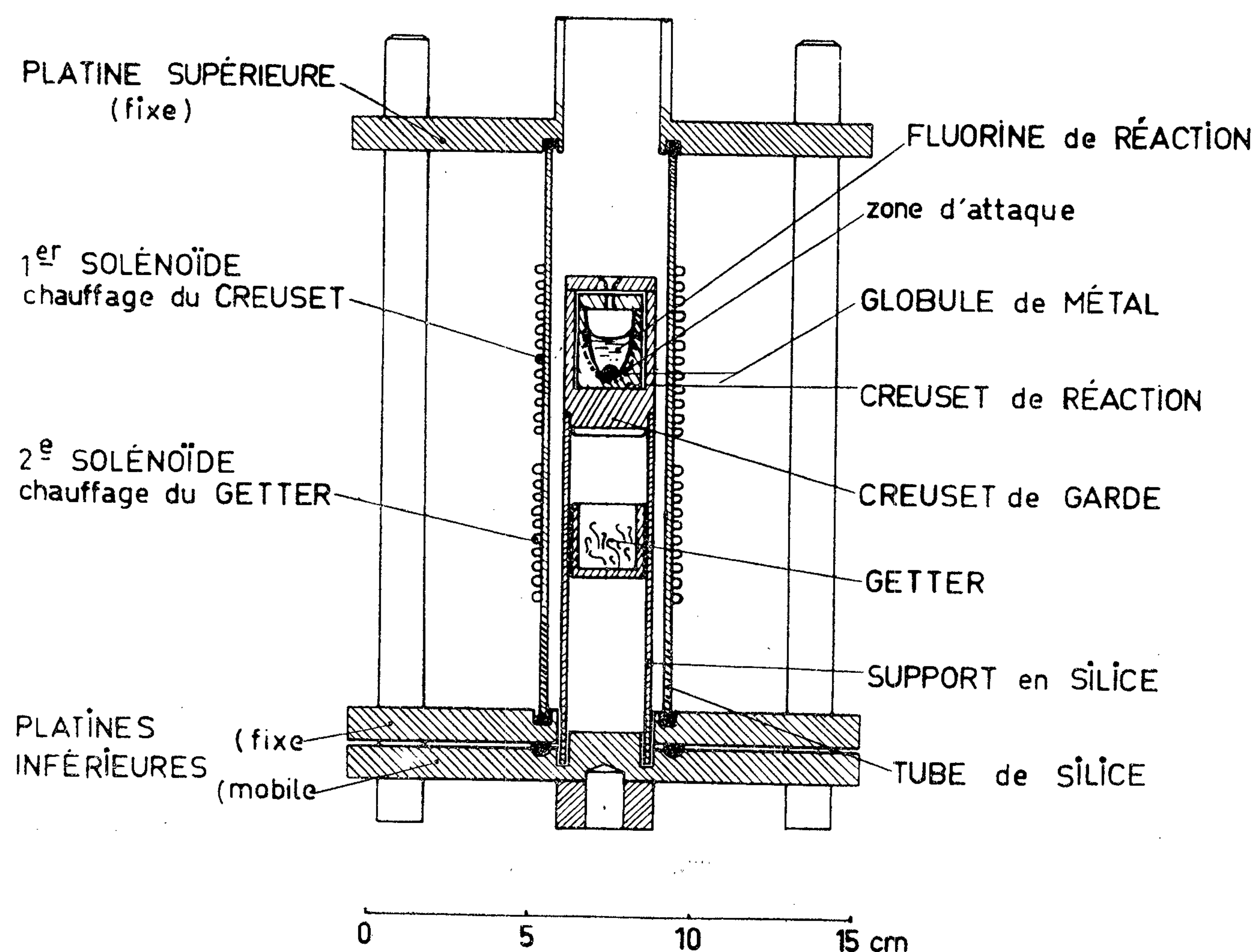
1° L'alimentation en FH anhydre. La bouteille et le compte-bulles sont maintenus à 80° par une circulation d'eau chaude afin d'éviter toute condensation. On emploie de l'acide fluorhydrique purifié au fluor afin d'éliminer toute trace d'oxygène, d'eau et de soufre.

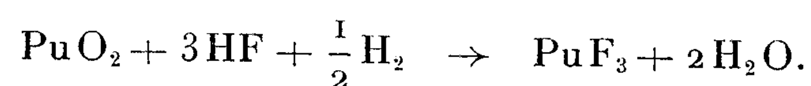
2° La purification de l'hydrogène, avec compte-bulles, piège à oxygène et azote (calcium chauffé à 600°), tubes desséchants.

3° Le four proprement dit, constitué par un tube étanche en Monel, chauffé par résistance.

4° L'absorption du FH non combiné, constitué par une série de tubes de cuivre contenant des lits de Ca O, Mg O et FNa.

ENSEMBLE D'ÉLABORATION





Appareil d'élaboration du plutonium.

L'oxalate de Pu III est chauffé doucement dans un courant d'air. On monte à 400° en 2 h 30 mn et l'on maintient cette température une demi-heure. Après purge à l'azote, on envoie un mélange à 50 % de FH et de H_2 sur le PuO_2 chauffé à 450° pendant 5 h. on a alors la réaction

$$PuO_2 + 3HF + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow PuF_3 + 2H_2O.$$

Le PuF_3 ainsi obtenu, de couleur bleu-violet, est identifié aux rayons X et par analyse chimique.

La méthode d'analyse consiste en une pyrohydrolyse de PuF_3 à haute température; sous l'action de la vapeur d'eau, le PuF_3 subit la réaction inverse de celle de la fluoration. PuO_2 est pesé et FH dosé volumétriquement. On a obtenu les résultats suivants :

Mesuré (%) : F 19,3; Pu 80,1; Pu/F 3,01.

Théorique (%) : F 19,25; Pu 80,7; Pu/F 3,00.

La préparation du métal a été faite dans l'appareil représenté par la figure 1.

Le creuset réactionnel, en fluorine frittée, a une section parabolique destinée à favoriser la décantation du métal après réduction. On y mélange intimement le fluorure avec de fins copeaux de calcium. On met en œuvre un excès de calcium de l'ordre de 100 % par rapport à la quantité stœchiométrique.

Le creuset est fermé d'un couvercle percé d'un trou, afin de pouvoir observer la lueur qui marque le démarrage de la réaction. Protégé par un creuset de garde, également en fluorine, il est placé dans un tube de silice relié à une canalisation de vide et à un réservoir d'argon pur. Le tube est fermé, purgé et rempli d'argon. Deux solénoïdes alimentés en haute fréquence permettent de chauffer d'abord un creuset contenant des copeaux de getter (alliage titane-zirconium) pour une dernière purification de l'argon, puis le creuset réactionnel. La réaction démarre après quelques secondes de chauffage, dès que le calcium a atteint son point de fusion. On poursuit ensuite le chauffage pendant une minute environ, afin de favoriser le rassemblement et la décantation du plutonium. L'excès de calcium qui n'a pas réagi se répartit dans la masse de fluorine et contribue à l'échauffement de celle-ci. Si l'on prolonge outre mesure le chauffage, le creuset de fluorine est rapidement attaqué et s'effondre.

Après refroidissement, le creuset est brisé. On recueille le globule de métal qui s'est rassemblé sous la couche de fluorine réactionnelle fondue.

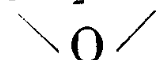
(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) J. K. Dawson, R. M. Elliott, R. Hurst et A. E. Truswell, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 558.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la réaction entre l'éthylène-imine et la cellulose ou l'hydroxyéthylcellulose.* Note de M. **Gilles Montegudet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'hydroxyéthylcellulose ne fixe pas l'éthylène-imine en milieu acide bien qu'elle permette des conditions de réaction plus favorables que la cellulose, ce qui exclut la formation d'une aminoéthylcellulose dans ce dernier cas.

L'analogie de structure de l'oxyde d'éthylène $CH_2—CH_2$ et de l'éthylène-


O

imine $CH_2—CH_2$ (pont O) a conduit de nombreux auteurs ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]) à tenter la fixation de ce dernier corps sur la cellulose. Ils espéraient obtenir ainsi des aminoéthylcelluloses par une réaction semblable à celle de l'oxyde d'éthylène qui conduit aux hydroxyéthylcelluloses.

Un tel traitement des fibres cellulosiques aurait permis de leur conférer des propriétés tinctoriales nouvelles (affinité pour les colorants acides). Ce résultat ne semble avoir été atteint que d'une façon très discutable ([1]).

L'aminoéthylation de la cellulose s'est avérée expérimentalement plus délicate que l'hydroxyéthylation : contrairement à ce qui a lieu avec l'oxyde d'éthylène, l'hétérocycle de l'éthylène-imine est instable en milieu acide et relativement stable en milieu alcalin; il est donc impossible de le fixer sur les alcali-celluloses et l'on est conduit à opérer en milieu acide. Il se forme en outre un polymère de l'éthylène-imine particulièrement difficile à éliminer du substrat cellulosique ce qui rend délicate l'interprétation des résultats; certains auteurs ont conclu à une éthérification ([1]), ([2]), tandis que d'autres estimaient que l'azote trouvé à l'analyse provient du polymère retenu par les fibres ([1]), ([3]). Les essais de réaction effectués sur des acétates de cellulose partiellement estérifiés ont conduit à des résultats très douteux ([3]), ([4]).

P. Fournier ([3]) a montré que les taux d'azote relativement élevés signalés par divers auteurs ([2]) pour des celluloses traitées par l'éthylène-imine diminuent considérablement après des lavages prolongés à l'eau effectués au Soxhlet.

Il a montré que les conditions de réaction de l'éthylène-imine sur la cellulose sont particulièrement défavorables. L'ouverture du cycle s'effectue en milieu acide, mais la cellulose est alors très peu gonflée et le réactif ne peut pas diffuser à l'intérieur des fibres.

Le pH optimum semble être de 4 à 5; l'éthylène-imine est relativement stable à un pH plus élevé et elle se polymérise avec trop grande vivacité à un pH plus faible.

On pouvait penser qu'il serait plus aisé de fixer l'éthylène-imine sur un dérivé cellulosique gonflant en milieu acide ou faiblement acide tel qu'une hydroxyéthylcellulose moyennement substituée.

2 g d'une hydroxyéthylcellulose de degré de substitution légèrement inférieur à un groupe hydroxyéthyl par motif celloglucane sont prétraités par une solution aqueuse 2N en acide acétique, 2N en acétate de sodium (pH 4,5), et essorés jusqu'à peser 10 g. Le produit gélifié est traité par l'éthylène-imine en phase vapeur. Les expériences ont été effectuées à diverses températures variant de 80 à 100° et pendant des durées allant de 45 mn à 3 h.

Les produits obtenus se présentent sous la forme de masses blanc

jaunâtres, collantes, légèrement translucides. La pénétration du réactif semble satisfaisante, le produit de la réaction paraissant réparti de façon homogène dans la masse.

Chaque échantillon est alors lavé à l'eau au Soxhlet. L'azote est dosé par la méthode de Kjeldahl sur des prises d'essais séchées. Dans tous les cas la teneur en azote baisse régulièrement au cours du lavage. Ainsi un échantillon traité 45 mn à 95° contient 1,4 % d'azote après un jour de lavage, 0,4 % après trois jours, 0,25 % après cinq jours.

Le temps nécessaire à l'élimination totale ou quasi totale de l'azote augmente avec la durée de réaction de l'éthylène-imine, ce qui s'explique par le fait que la polymérisation de l'éthylène-imine étant une polyaddition, la longueur des molécules s'accroît avec le temps de réaction et leur solubilité diminue. Le polymère devient ainsi de plus en plus difficile à éliminer.

Il nous a été impossible en aucun cas d'obtenir un taux d'azote constant dans les conditions opératoires citées. Il faut donc conclure qu'il n'y a pas fixation de l'éthylène-imine sur l'hydroxyéthylcellulose. Cette absence de réaction ne peut pas être attribuée à des conditions de milieu défavorables. Il est donc vraisemblable que la fixation ne se produit pas non plus avec la cellulose : la présence d'azote dans les fibres ne doit pas être attribuée à l'existence d'une aminoéthylcellulose mais à la formation d'un polymère de l'éthylène-imine adsorbé.

(1) P. Alexander et C. S. Whewell, *Dyer*, 99, 1948, p. 151.
(2) E. P. 460.590, 1934, U. S. P. 2.097.120, 1937.
(3) *Thèse*, Masson, Paris, 1949.
(4) T. S. Gardner, *J. Pol. Sc.*, 1, 1946, p. 289.
(5) G. L. Drake Jr., W. A. Reeves et J. D. Guthrie, *Text. Res. J.*, 23, 1953, p. 639.
(6) L. M. Soffer et E. Carpenter, *Text. Res. J.*, 24, 1954, p. 847.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude des réactions primaires de la thermolyse de l'heptène-1 entre* 240 *et* 400°. Note de M. **Lucien Golder**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude des réactions primaires de la thermolyse de l'heptène-1 entre 240° et 400° a montré qu'en présence de substance de contact la molécule est soumise à des réactions de scission, d'hydrogénation et de condensation.
En absence de substance de contact l'heptène-1 est stable au-dessous de 400°.

L'heptène-1 de départ a été préparé à partir du bromure de butyle et du bromure d'allyle par l'intermédiaire du magnésien, méthode préférable à la déshydratation de l'heptanol, plus susceptible de donner des isomères.

L'heptène ainsi préparée a des caractéristiques voisines de celles attribuées au produit pur.

Les essais de thermolyse ont été effectués en autoclave (acier au carbone, capacité de 250 c³.) d'une part en absence, d'autre part en présence de catalyseur Houdry granulé. (SiO_2, Al_2O_3). Ils ont consisté à chauffer l'heptène-1 pendant deux heures, avec agitation, aux températures de 240°, 320° et 400°, maintenues constantes à ± 5° près, sous atmosphère d'azote, avec une pression initiale d'une atmosphère à 20°.

Le liquide obtenu a été fractionné à l'aide d'une colonne de 150 cm (14 plateaux théoriques). Les dernières fractions ont été distillées sous vide.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous. En absence de substance de contact le liquide recueilli était de l'heptène-1, sauf à 400° où une certaine thermolyse a été constatée.

Résultats numériques.

Conditions d'opération.	Fractions (C°).	Indice de Réfraction à 20°.	Densité à 20°.	Indice d'Iode.	Poids moléculaire.	%.	Ébullition moyenne (C°).	Composition des gaz.
240° Catalyseur Houdry...	90-95	1.4005	0.710	166	100	50	93	–
	95-220	1.4315	0.791	134	133	11,6	175	Hydrogène
	220-230	1.4420	0.787	140	170	16,7	227	Propane
	230-250	1.4575	0.813	134	–	5	245	–
	Résidu	1.4850	0.865	96	290	16,7	–	–
320° Catalyseur Houdry...	60-90	1.3880	0.697	67	–	14	82	Hydrogène
	90-95	1.3965	0.710	107	102	29	92	Éthane
	95-220	1.4230	0.760	80	125	24	150	Propane
	220-230	1.4510	0.817	88	172	14	226	–
	Résidu	1.5040	0.910	60	290	19	–	–
400° Catalyseur Houdry...	60-90	1.3822	0.682	25	80	12,3	72	Hydrogène
	90-95	1.3900	0.691	23	95	35,1	92	Méthane
	95-220	1.4300	0.750	15	–	26,3	140	Éthane
	220-230	1.4657	0.827	10	173	10,5	223	Propane
	230-250	1.4985	–	–	–	5,3	–	–
	Résidu	–	–	28	260	10,5	–	–

En présence de substance de contact la thermolyse est importante même à 240°.

La courbe de distillation (volumes en fonction de la température) présente deux paliers très nets à 92° et à 225°.

La fraction distillant avant 90°, pratiquement inexistante pour l'essai à 240°, est d'environ 14 % pour les deux autres températures d'essais. D'après les caractéristiques physiques il s'agit en grande partie d'hexane normal.

Le palier se situant à 92° peut correspondre à de l'heptène non transformé ou à des isomères de l'heptane.

Le deuxième palier à 225°, est d'autant plus net et plus important que la

température est plus basse. D'après les propriétés physiques de cette fraction il ne peut s'agir que d'un hydrocarbure en C_{12}. Après élimination des non-saturés par de l'acide sulfurique concentré on obtient un liquide distillant à 225°; d'indice de réfraction 1,4445 et de densité 0,808.

Ces valeurs indiquent qu'on doit avoir affaire, soit à du *n*-heptylcyclopentane

$$\text{É} = 224^\circ, \qquad n_{20} = 1,4421, \qquad d_{26} = 0,8010,$$

soit à du *n*-hexylcyclohexane

$$\text{É} = 224^\circ, \qquad n_{20} = 1,4462, \qquad d_{20} = 0,8076,$$

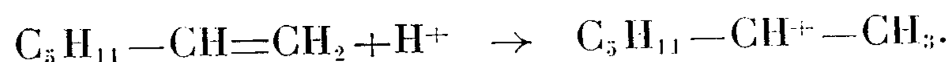
ou à des isomères gardant le même cycle.

Nos essais ne nous ont pas encore permis de trancher cette question.

En plus des réactions de condensation et de formation de molécules plus lourdes, il y a hydrogénation d'autant plus poussée que la température est plus élevée.

D'après ce que l'on sait sur les réactions de thermolyse en présence de catalyseurs du type acide, on peut envisager l'intervention d'ions carbonium et de protons; on peut alors expliquer les résultats obtenus par la suite des réactions suivantes :

1° Fixation d'un proton sur la double liaison de l'heptène



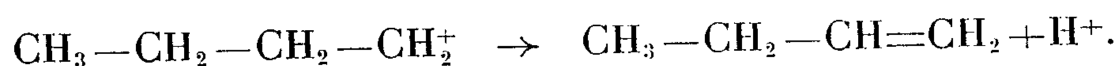
$$C_5H_{11}-CH{=}CH_2+H^+ \rightarrow C_5H_{11}-CH^+-CH_3.$$

2° Rupture de la liaison en position β par rapport à la charge :



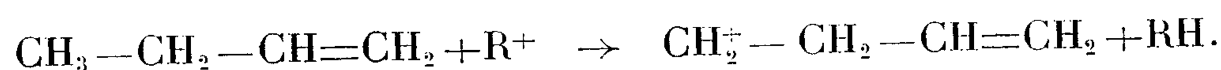
$$C_5H_{11}-CH^+-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2^+ + CH_2{=}CH-CH_3.$$

3° Formation de butène à partir de la molécule activée :



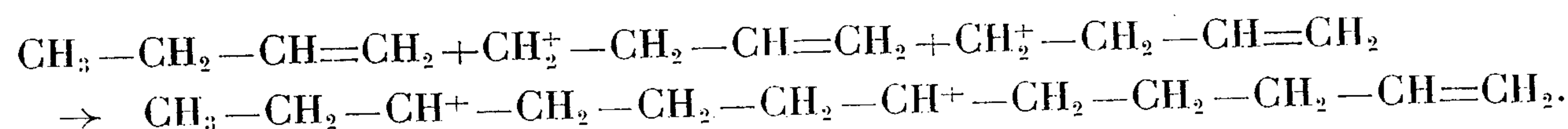
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2^+ \rightarrow CH_3-CH_2-CH{=}CH_2+H^+.$$

4° Nouvelle activation du butène formé :



$$CH_3-CH_2-CH{=}CH_2+R^+ \rightarrow CH_2^+-CH_2-CH{=}CH_2+RH.$$

5° Condensation de trois molécules de butène :



$$CH_3-CH_2-CH{=}CH_2+CH_2^+-CH_2-CH{=}CH_2+CH_2^+-CH_2-CH{=}CH_2$$
$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH{=}CH_2.$$

6° Cyclisation entre le deuxième carbone activé et la double liaison avec formation de *n*-hexylcyclohexane.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Échanges électroniques à l'intérieur du complexe enzyme-métal-substrat.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les réactions catalysées par un ion métal libre, la réaction se produit parce que :

1° L'ion métal peut recevoir (s'il est oxydant) ou donner (s'il est réducteur) autant d'électrons qu'il y a de molécules de substrat de même nature liées à cet ion ;

2° Le complexe formé est un complexe de transfert de charge.

Si cette énergie de formation du complexe qui est décroissante n'a pas un abaissement suffisant, pour provoquer un transfert de charge, les électrons restent chacun sur une liaison métal-substrat en formant un complexe covalent stable.

Dans un milieu hétérogène l'ion métal peut fixer des molécules de substrats différents. Nous avons appelé « addenda » les molécules liées au métal mais le laissant dans son état de valence. Nous avons gardé le terme « substrat » pour celles provoquant un transfert électronique, soit qu'elles arrachent chacune un électron à l'ion métal, soit que ce dernier arrache un électron à chacune d'elles. Dans la formation d'un complexe entre l'ion métal et les molécules de substrats de même nature l'abaissement de l'énergie libre de la molécule de complexe se répartit également entre les substrats. Dans un complexe addenda-métal-substrat où les énergies libres de liaison métal-addenda et métal-substrat sont différentes, il y a un déséquilibre des forces à l'intérieur du complexe qui peut se manifester comme suit :

1° L'ion métal a un potentiel d'oxydation beaucoup plus élevé que le potentiel créé par la formation de chacune des liaisons hybrides entre le métal et les molécules chélatées. Il y a alors compétition entre ces molécules et ce sont celles dont l'énergie libre de liaison est la plus basse (celles ayant le coefficient de stabilité LogK le plus grand) qui seront les « substrats » donneurs vis-à-vis de l'ion métal. Les autres molécules liées à l'ion métal mais avec un LogK inférieur correspondent à « l'addenda ».

2° L'ion métal a un potentiel d'oxydation très inférieur au potentiel créé par la formation de chacune des liaisons hybrides entre le métal et les molécules qui lui sont liées. C'est alors celle créant avec l'ion métal le potentiel le plus élevé qui pourra attirer un électron le plus extérieur de l'ion métal. C'est donc celui qui aura le logK le plus faible qui sera le substrat les autres dont le logK est plus élevé les addenda.

Remarque. — J'ai considéré qu'une molécule de substrat peut donner ou recevoir un électron. Il arrive cependant que si la réaction a pour résultat deux

atomes ou deux molécules, qu'un seul électron soit donné ou reçu par deux molécules chélatées (Exemple : liaison $O = O$ provoquée par la catalase, $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ ou liaison peptidique dans la synthèse de deux amino-acides).

3° Dans des complexes de coordination quatre où deux molécules chélatées ont des énergies libres de liaison avec l'ion métal peu différentes, il peut se produire entre ces molécules des réactions réversibles dues à des transferts d'électron par l'intermédiaire de l'ion métal (cas des transaminations et des échanges d'esters à l'aide de l'ion Cu^{++} par exemple).

Cependant pour tous les cas : *les énergies libres de liaison métal-addenda et métal-substrat interviennent dans l'abaissement de l'énergie libre de formation du complexe. La réaction catalytique n'aura lieu que si cette décroissance est suffisante pour former le complexe de transfert de charge.*

In vivo je considère que les addenda sont les groupements liés au métal dans le coenzyme.

Application de cette théorie à quelques exemples de catalyses enzymatiques, dont on connaît l'ion métal activateur, le substrat mais pas les groupements de l'enzyme auxquels l'ion métal est lié dans le coenzyme.

1. *Décarboxylation activée par* Mn^{++}. — *In vivo* la décarboxylation de l'acide oxaloacétique se fait par catalyse enzymatique activée par Mn^{++} et Mg^{++}. Ces ions peuvent former avec les diacides des complexes où les molécules de substrats peuvent agir comme donneurs et si l'énergie libre de formation de la molécule de complexe est suffisamment basse la réaction catalytique de décarboxylation aura lieu.

Les données sont : $Mn/Mn^{++} + 2e^-$, $E_0 = +1,05$ eV, coefficient stabilité métal-substrat, $\text{Log}\,K_s = 3,89$ d'où énergie libre de liaison métal-substrat : $\Delta F = -5,407$ Kcal. Énergie libre de la réaction de décarboxylation : 5 250 cal. On peut calculer la valeur approximative de l'énergie libre de la liaison métal-addenda pour que le complexe addenda-métal-substrat de coordination 6 soit le complexe de transfert de charge : 24, 150-10, 812-10, 500 = 2,838 kcal. D'où $\log K_a = 2,1$ ($\text{Log}\,K_s > \text{Log}\,K_a$) cette valeur est celle correspondant au coefficient de stabilité de Mn^{++} avec GG. *In vitro* on a justement trouvé que la glycine liée à Mn^{++} accélérait la réaction de décarboxylation (²).

2. *Hydrolyse enzymatique de la liaison peptidique activée par* Co^{++} *et* Mn^{++}. — L'hydrolyse de la liaison peptidique consisterait en ne considérant que les atomes de liaison, en la rupture de C=N et de O—H suivie de la formation de C=O et de N—H. En prenant les valeurs des énergies de liaison données par Pauling, on devrait avoir pour la réaction d'hydrolyse

$$(94 + 110) - (152 + 83) = -31 \text{ kcal}.$$

Dans les grosses molécules que sont les aminoacides les atomes intéressés dans cette liaison ont leurs charges modifiées et l'énergie correspondant à l'hydro-

lyse de la liaison peptidique s'en trouve également modifiée. Dans la réaction d'hydrolyse, *in vitro*, de la phénylalanine glycine par Cu^{++}, la valeur calculée est de — 24 kcal. Nous prendrons 25 kcal pour l'hydrolyse de la liaison peptidique dans le cas des aminoacides simples.

Prenons comme exemple l'hydrolyse de la glycylglycine où Co^{++} et Mn^{++} sont les activateurs de la catalyse enzymatique. D'après les données on peut calculer le coefficient de stabilité de l'ion métal avec l'enzyme et voir ainsi si les groupements liés au métal dans le coenzyme jouent bien le rôle d'addenda.

Activateur.	$E_0 : \frac{Me^{++}}{Me^{+++} + e^-}$.	$Log\,K_{subt}$.	$F_{subt\text{-}mét}$.	$F_{mét\text{-}enz}$.	$Log\,K_{enz}$.
Co^{++}.....	— 1,84	3,49	— 4,76 kcal	— 6,28 kcal	4,6
Mn^{++}.....	— 1,51	2,15	— 2,932 »	— 3,898 »	2,5
Mg^{++}.....	+ 2,34	1,06	— 2,991 »	— 0,928 »	0,6

$Log\,K_{enz} > Log\,K_s$ d'où l'énergie libre de liaison entre l'ion métal et le substrat est plus élevée que celle entre l'ion métal et l'enzyme. Le substrat arrachera donc un électron à l'ion métal réducteur.

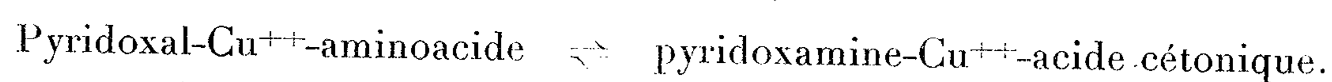
La différence d'action de Co^{++}, Mn^{++} et Mg^{++} comme activateurs dans les peptidases tient au pK des addenda et des substrats auxquels ces ions peuvent se lier. Mn^{++} a une plus grande affinité pour N que pour O, alors que Co^{++} et Mg^{++} se lient plus facilement à O qu'à N. D'où leur classification :

Mn^{++} avec addenda dont les pK varient de 6 à 10, il agit donc sur les substrats dont les groupements amino : pK_2 varient de 6 à 10, ce sont les plus nombreux.

Co^{++} avec addenda variant de 3,4 à 4,5 il agit donc sur les acides aminés assez faiblement acides.

Mg^{++} agit plus spécialement sur substrats où ^{+}N est bloqué dans un cycle donc dans des acides aminés où O^- est fortement négatif, Mg^{++} ne peut du reste, agir que comme accepteur et il est lié au substrat par O^- ($\log K_{enz} < \log K_s$).

3. *Désamination à l'intérieur du complexe pyridoxal-*Cu^{++}*-alanine :*



$$\text{Pyridoxal-}Cu^{++}\text{-aminoacide} \rightleftharpoons \text{pyridoxamine-}Cu^{++}\text{-acide cétonique.}$$

Les données sont les suivantes : $Cu^+/Cu^{++} + e^-$, $E_0 = -0,167$ eV. Pyridoxal-Cu^{++}, $Log\,K = 7,4$ d'où $\Delta F = -10,093$ kcal. Alanine-Cu^{++}, $Log\,K = 8,4$ d'où $\Delta F = -11,457$ kcal. L'énergie libre de liaison Cu^{++}-alanine est la plus basse. L'abaissement d'énergie libre de formation du complexe est de : $-3,841\text{-}1,364 = -5,205$ kcal, qui provoquera la désamination de l'alanine par départ de $^{+}NH_3$.

Le système pyridoxal-Cu^{++} joue le rôle de réducteur sur l'alanine, mais Cu^{++} ne pouvant fixer de proton, le groupement $^{+}NH_3$ se fixera sur le pyridoxal.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1614.

(2) BESSMANN et LAVNE, *Arch. Bioch.*, **26**, 1950, p. 25.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'apparition dans l'oxyde de cuivre* Cu_2O *d'un état structural analogue à l'état polygonisé des métaux.* Note (*) de M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Communication précédente ([1]), nous avions indiqué l'existence de sous-grains dans les cristaux de protoxyde de fer préparés par oxydation du métal dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau.

Ce phénomène est bien connu dans les métaux. Nous nous sommes proposé d'étudier son apparition dans des cristaux d'oxyde de cuivre Cu_2O, ainsi que les propriétés des sous-joints.

Dans nos expériences, nous préparons une couche compacte d'oxydule de cuivre de 200 μ d'épaisseur environ par oxydation du cuivre dans l'air à 850° C.

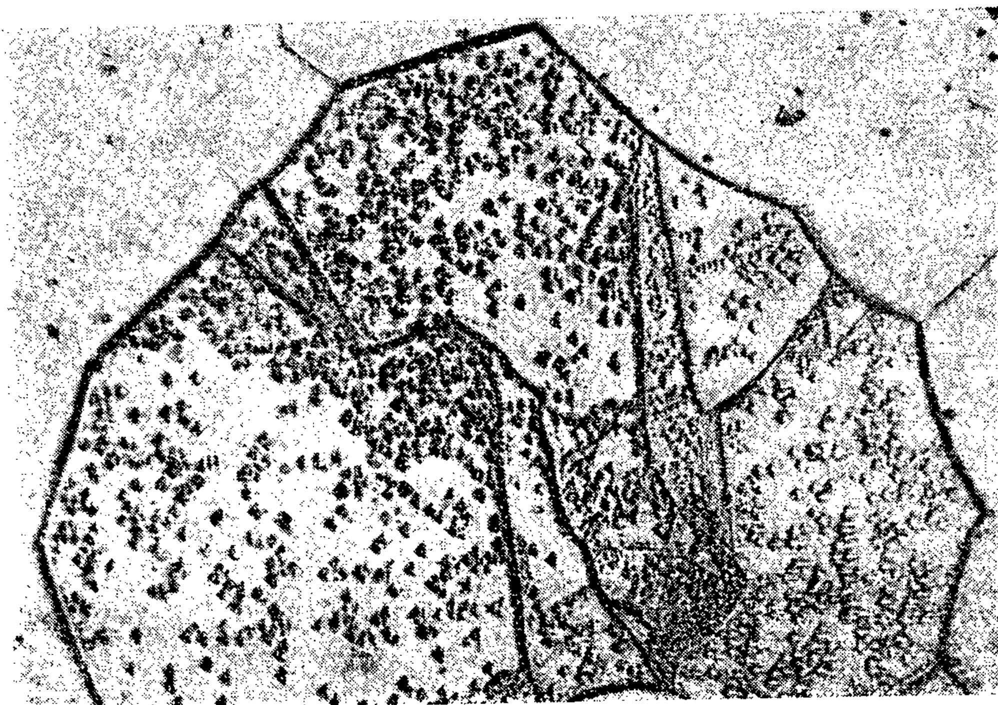


Fig. 1. — Polygonisation d'un cristal d'oxydule de cuivre (× 700).



Fig. 2. — Différence d'aspect entre un véritable contour de grain parfaitement continu et un joint de polygonisation constitué par un alignement de figures de corrosion (× 2 000).

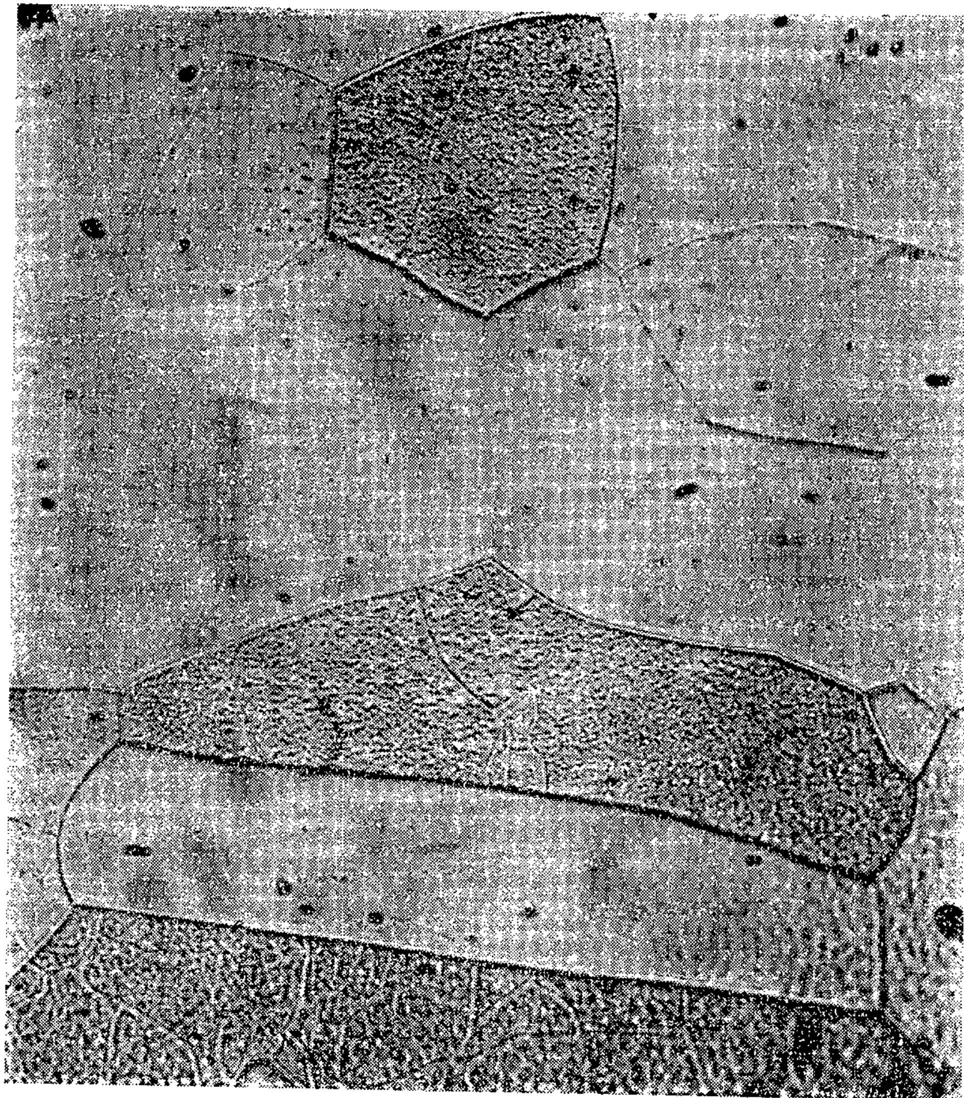


Fig. 3 *a*. — Le polissage électrolytique révèle les contours des grains et de leur sous-structure;

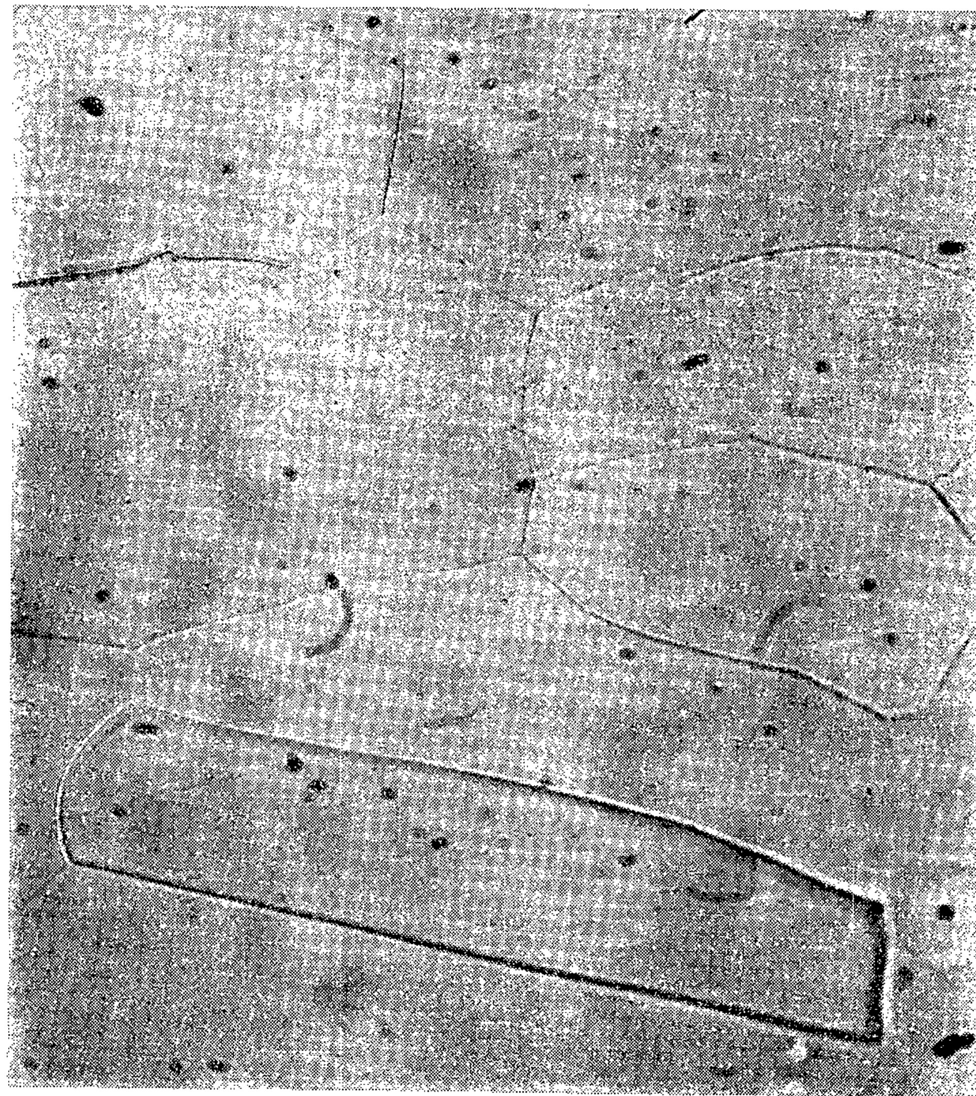


Fig. 3 *b*. — Le polissage chimique révèle uniquement les contours des grains (× 700).

L'oxyde de cuivre est poli électrolytiquement ([2]) dans un bain dont la composition est la suivante : acide phosphorique, 26 % ; glycérine, 74 %. Le polissage s'accompagne d'une légère attaque permettant la mise en évidence des contours de grains et la formation de figures de corrosion.

On observe au microscope l'existence de sous-grains (*fig.* 1). Leurs contours se distinguent très nettement des véritables joints de grains. Ces derniers apparaissent comme parfaitement continus. Les limites des sous-grains au contraire se présentent comme des alignements de figures de corrosion (*fig.* 2). On peut d'ailleurs noter que le polissage et l'attaque chimiques ([2]) révèlent uniquement les joints de grains et ne mettent pas en évidence la sous-structure (*fig.* 3).

Les taches de Laüe du diagramme de rayons X présentent une striation extrêmement nette. La désorientation des sous-grains à l'intérieur de chaque cristal est de l'ordre de quelques minutes.

L'ensemble de ces résultats montre que les cristaux d'oxydule de cuivre sont polygonisés. Ce phénomène ne semble donc pas limité à l'état métallique.

(*) Séance du 9 avril 1956.
(1) R. Collongues et G. Chaudron, *Rev. Mét.*, 49, 1952, p. 699.
(2) Y. Adda et R. Collongues, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 77, 1954, p. 1307.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de condensation de l'isobutanal avec l'acétone*. Note (*) de MM. **René Heilmann**, **Gabriel de Gaudemaris** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que la condensation de l'isobutanal avec l'acétone conduit, selon le mode opératoire, aux deux formes, conjuguée et non conjuguée, de la méthyl-5 hexène-3 one-2. La prétendue cis-isobutylidène-acétone décrite dans la littérature est, en réalité, la forme non conjuguée de cette cétone.

Les produits de condensation de l'isobutanal sur l'acétone ont été principalement étudiés par Eccott et Linstead ([1]). Ces auteurs, en réalisant une condensation alcaline brutale, obtinrent directement une isobutylidène-acétone donnant une semicarbazone (SC) fondant à 126°. D'autre part, en pratiquant une condensation ménagée, ils isolèrent un cétol (la méthyl-5 hexanol-4 one-2) dont la déshydratation les conduisit à une autre isobutylidène-acétone (SC, F 160°).

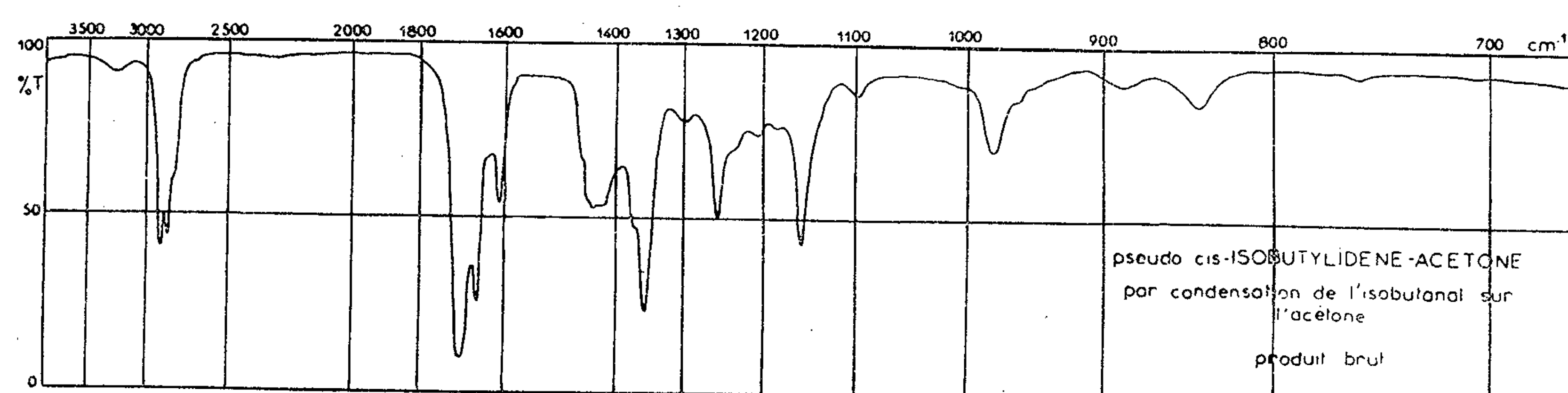
Une synthèse directe, à partir du chlorure de trans-isohexénoyle et de l'iodure de méthyl-zinc, leur permit de reproduire la première cétone (SC, F 126°), à laquelle ils attribuèrent donc la structure trans.

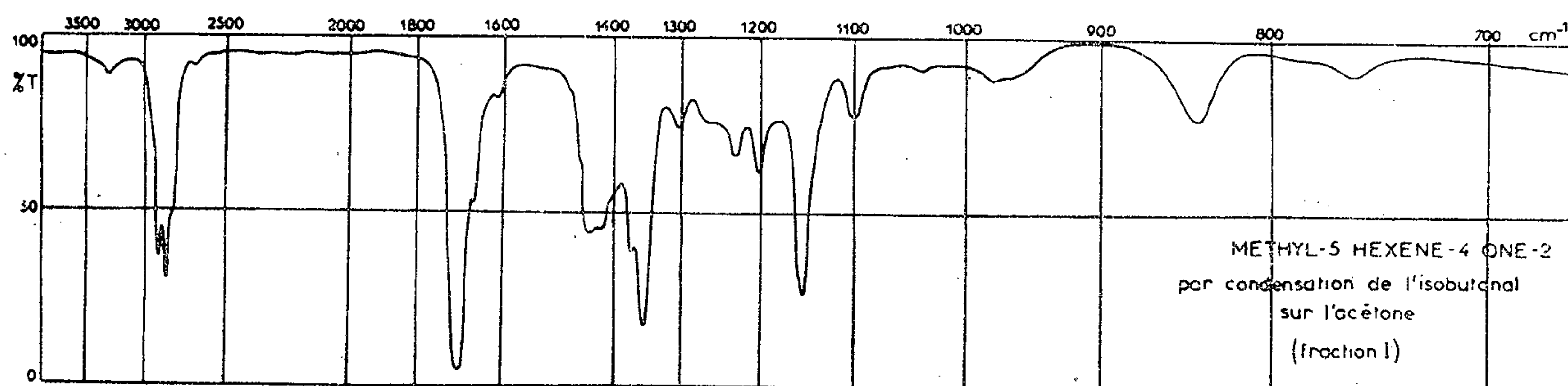
D'autre part, ayant, par une méthode parallèle, préparé la cétone β-γ-éthylénique, ils obtinrent une SC fondant à 158°. Le mélange de cette SC et de celle de la seconde isobutylidène-acétone (F 160°) fondant à 154°, ils

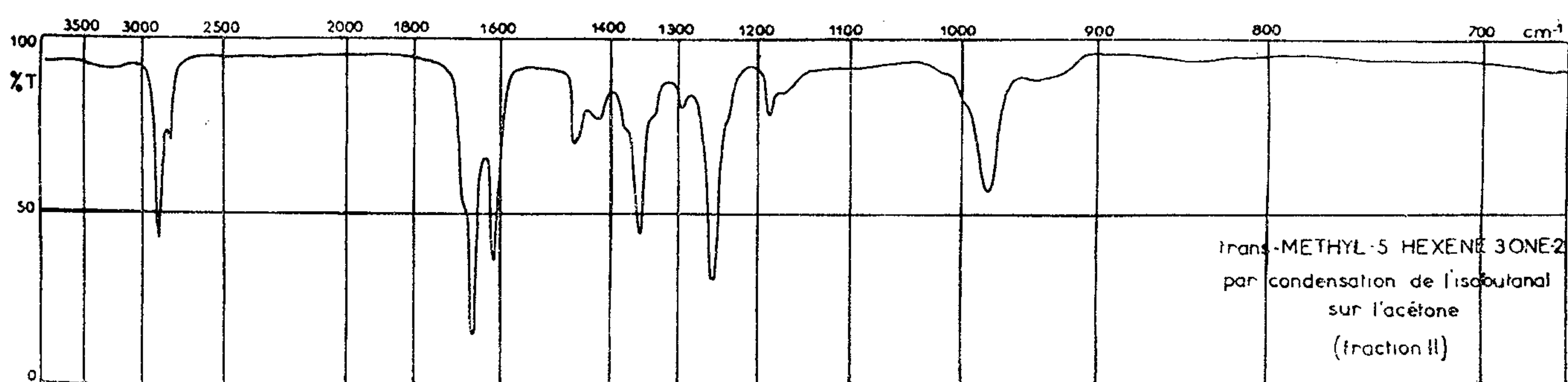
écartèrent pour celle-ci une structure non conjuguée, et furent conduits à la considérer comme l'isomère cis-éthylénique.

Ultérieurement, l'un de nous ([2]) démontra que l'un et l'autre de ces modes opératoires conduisaient indifféremment aux deux formes de l'isobutylidène-acétone.

Dans le cadre de nos recherches actuelles, nous avons repris cette question et, procédant comme Eccott et Linstead, nous avons obtenu, par condensation ménagée, la méthyl-5 hexanol-4 one-2 (Rdt 50 %) : $É_{12}$ 83-84°; n_D^{20} 1,4388. Ce cétol est facilement déshydraté par l'iode et fournit (Rdt 75 %) un produit de constantes : $É_{12}$ 46-49°; n_D^{20} 1,4385.







Le spectre infrarouge de ce produit (*fig.* 1) montre qu'il s'agit d'un mélange [dédoublement de la fréquence $\nu(C=O)$ à 1 661 et 1 700 cm^{-1}]; aussi l'avons-

nous soumis à la distillation analytique, dans un appareil Podbielniak, type Mini-Cal.

Nous avons obtenu :

— une fraction A (80 %) : $É_{50}$ 76°; n_D^{20} 1,4385; λ_{max} 283 $m\mu$, ε_{max} 123; DNPH, F 82°,5; SC, F 158°.

— une seconde fraction B (20 %) : $É_{50}$ 77°,5; n_D^{20} 1,4440; λ_{max} 222 et 298 $m\mu$, ε_{max} 13 000 et 46; DNPH, F 170°,5; Sc, F 127°.

Cette dernière fraction B correspond à la trans-isobutylidène acétone obtenue par Eccott et Linstead. Son absorption dans l'ultraviolet est celle que l'on peut attendre pour un tel composé, et son spectre infrarouge (*figure*) montre effectivement les bandes caractéristiques d'une cétone éthylénique conjuguée (1661 et 1615 cm^{-1}) dont la double liaison est du type R.CH=CH.R′ (bande à 982 cm^{-1}).

Quant à la fraction principale A, elle semble identique à la substance que Eccott et Linstead considérèrent comme l'isomère cis-éthylénique. Son spectre infrarouge montre qu'en réalité il s'agit d'une cétone non conjuguée (1700 et 1664 cm^{-1}) avec une double liaison du type R.CH=C(R′)R″ (844 cm^{-1}). Il ne peut donc s'agir que de la méthyl-5 hexène-4 one-2, isomère β-γ de l'isobutylidène-acétone. L'absorption dans l'ultraviolet confirme cette conclusion. Du reste, hydrogénées sur platine d'Adams, les deux fractions A et B ont toutes deux donné la méthyl-isoamyl-cétone (DNPH, F 95).

Par ailleurs, la condensation brutale nous a fourni avec un rendement de 22 % (en même temps qu'une grande quantité de substances à point d'ébullition élevé, non identifiées) un produit : $É_{16}$ 60-63; n_D^{20} 1,4423.

Soumis à la distillation analytique, ce produit s'est révélé composé de :

— une fraction A (5 %) : $É_{51}$ 76,5; n_D^{20} 1,4395; λ_{max} 290 $m\mu$, ε_{max} 90; DNPH, F 82; SC, F 158.

— une seconde fraction B (95 %) : $É_{51}$ 77,8; n_D^{20} 1,4423; λ_{max} 222 et 310 $m\mu$, ε_{max} 15 900 et 51; DNPH, F 170,5; SC, F 127.

On retrouve donc le même mélange que précédemment, aux proportions près. Dans le cas présent, on obtient presque exclusivement la forme conjuguée de l'isobutylidène-acétone.

Il est normal que la cétone éthylénique provenant de la déshydratation du cétol, en milieu acide, contienne davantage d'isomère β-γ que le produit de la condensation brutale effectuée en milieu constamment alcalin. Les fractions à haut point d'ébullition sont sans doute constituées de produits de condensation de l'isobutanal sur lui-même.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) *J. Chem. Soc.*, **132**, 1930, p. 905.

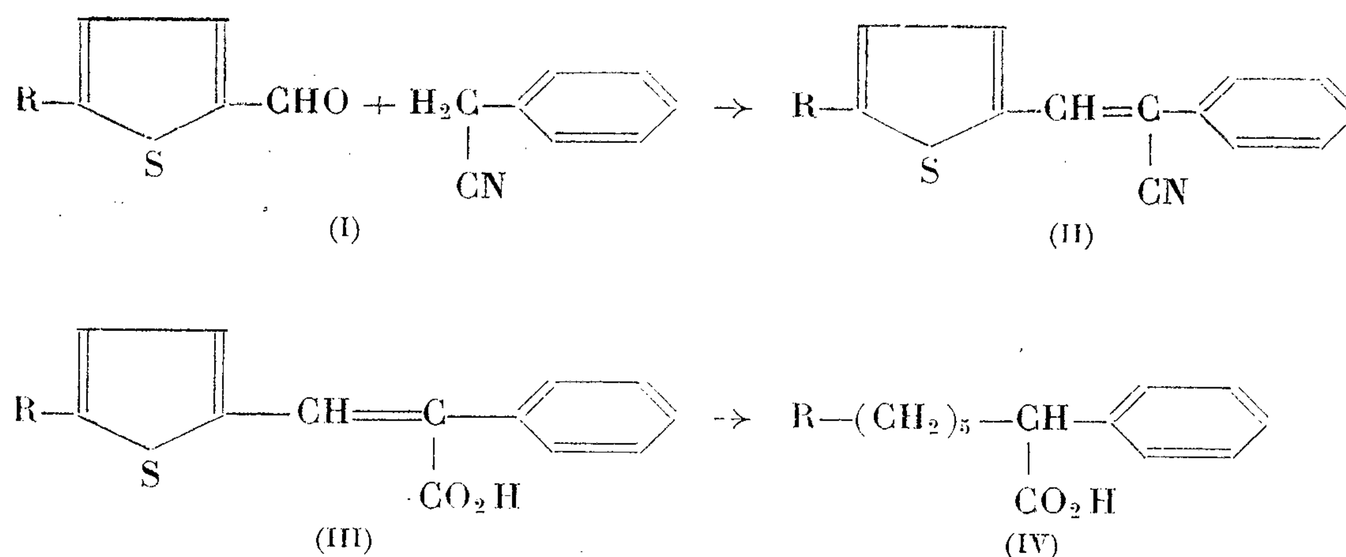
(2) R. Heilmann, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1937, p. 1064.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques nouvelles applications de la méthode de réduction désulfurante à l'aide de l'alliage de Raney; sur une nouvelle méthode de synthèse des aminoacides.* Note de MM. **N. P. Buu-Hoï** et **Michel Sy**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que la méthode de réduction désulfurante par l'alliage de Raney, appliquée aux acides α-aryl-β-thiénylacryliques, permet la synthèse d'acides α-alcoyl-arylacétiques. Dans le groupe des aminoacides aliphatiques, la réduction désulfurante des acides acétamino-4 et acétamino-5 thénoïque-2 conduit aux acides γ-et δ-amino-valérianiques.

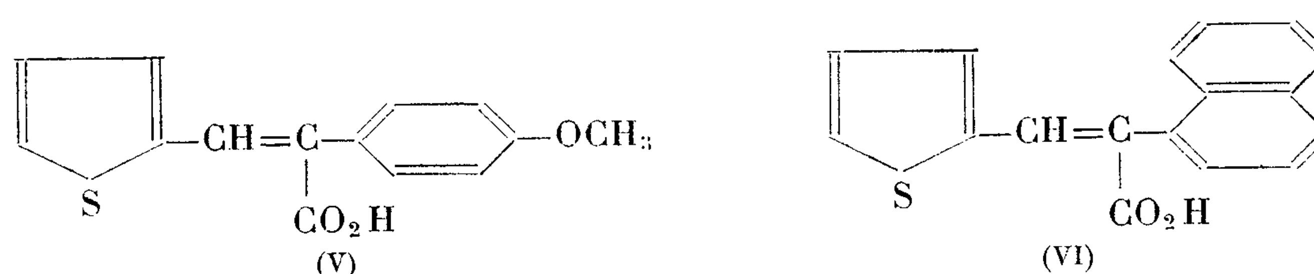
Nous avons déjà eu souvent l'occasion de montrer que l'application aux dérivés du thiofène de la méthode de réduction désulfurante à l'aide de l'alliage de Raney en milieu alcalin constitue une voie d'accès commode à toute une gamme variée de mono- et de polyacides organiques ramifiés ([1]). La poursuite de ces recherches nous a amené à la synthèse, selon des techniques analogues, de nouvelles séries d'acides organiques relativement peu accessibles par les méthodes de préparation classiques.

Tout d'abord, l'α-phényl-β-(thiényl-2) acrylonitrile (II; R = H), que l'on prépare avec d'excellents rendements par condensation du formyl-2 thiofène (I; R = H) avec le cyanure de benzyle ([2]), peut être saponifié par la soude en milieu butanolique en acide α-phényl-β-(thiényl-2) acrylique (III; R = H); sous l'action de l'alliage de Raney en milieu alcalin, cet acide est converti avec de bons rendements en acide α-*n*-amylphénylacétique (IV; R = H) :

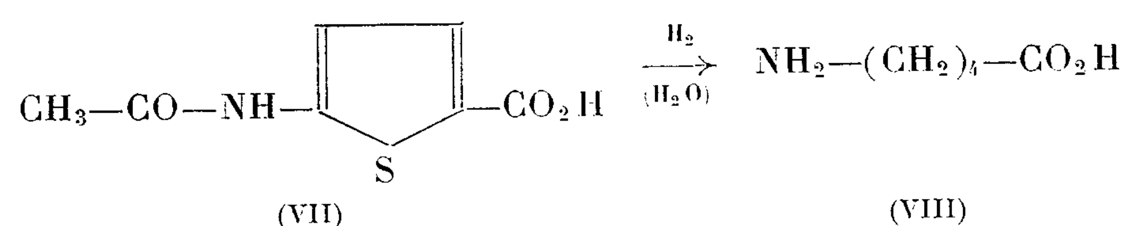


Cette méthode de synthèse présente un caractère de grande généralité, car on peut remplacer le formyl-2 thiofène par d'autres thénaldéhydes, et le cyanure de benzyle par d'autres arylacétonitriles substitués sur le noyau. Par exemple, nous avons aisément obtenu l'acide α-*n*-heptylphénylacétique (IV,

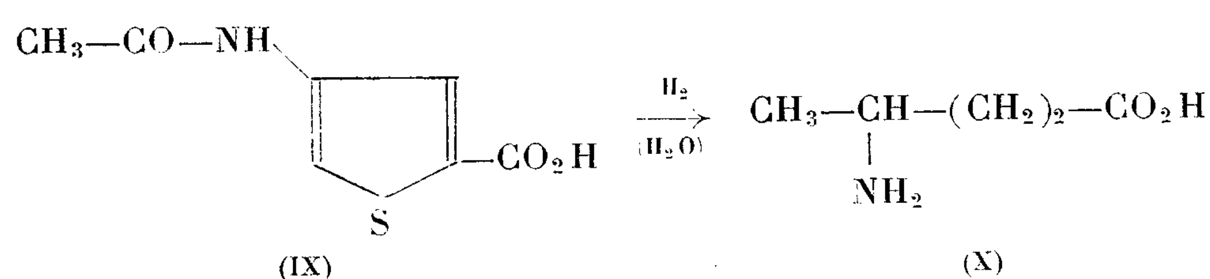
$R = C_2H_5$) par réduction désulfurante de l'acide α-phényl-β-(éthyl-5 thiényl-2) acrylique (III, $R = C_2H_5$); le nitrile de ce dernier acide est préparé par condensation de l'éthyl-5 formyl-2 thiofène avec le cyanure de benzyle. La méthode s'applique à des acides acryliques complexes, tels que les acides α-paraméthoxyphényl-β-(thiényl-2) acrylique (V) ou α-(naphtyl-1)-β-(thiényl-2) acrylique (VI) :



Une autre application intéressante de la méthode de réduction désulfurante réside dans la synthèse de certains acides aminés aliphatiques à partir de composés thiofèniques adéquats. Il est par exemple possible de préparer l'acide δ-amino-*n*-valérianique (VIII) en traitant l'acide acétamino-5 thénoïque-2 (VII)



en solution alcaline par l'alliage de Raney. Une opération analogue, effectuée sur l'acide acétamino-4 thénoïque-2 (IX), conduit à l'acide γ-amino-*n*-valérianique (X). Rien *a priori* ne s'oppose à ce que l'on puisse préparer d'autres



aminoacides par la même voie, laquelle constitue une véritable méthode nouvelle de synthèse des aminoacides (à l'exclusion, évidemment, des monoacides α-aminés). Nous poursuivons actuellement ces recherches.

Les caractéristiques principales des techniques de réduction désulfurante pratiquées, ainsi que celles des composés nouveaux obtenus, sont brièvement rapportées ci-après.

Acide α-phényl-β-(thiényl-2) acrylique (III, R=H). — On chauffe au reflux pendant trois jours 30 g d'α-phényl-β-(thiényl-2) acrylonitrile (F 89°) avec 90 g de soude caustique

(dissous dans le minimum d'eau) au sein de l'alcool butylique normal. Après refroidissement, on verse dans l'eau, chasse le butanol à la vapeur, enlève les impuretés neutres (amide, nitrile non hydrolysé) par extraction au benzène, et précipite l'acide libre par l'acide chlorhydrique dilué. Le rendement est environ de 55 % en un produit cristallisant de l'éthanol sous forme de prismes incolores F 194° ($C_{13}H_{10}O_2S$, calculé %, C 67,82 et H 4,34; trouvé %, C 68,00 et H 4,72).

On a préparé de la même manière les substances suivantes :

Acide α-phényl-β-(éthyl-5 thiényl-2) acrylique (III, R=C_2H_5). — Cristallise de l'éthanol aqueux sous forme de prismes incolores, F 183° ($C_{15}H_{14}O_2S$, calculé %, C 69,76 et H 5,42; trouvé %, C 69,68 et H 5,40).

Acide α-paraméthoxyphényl-β-(thiényl-2) acrylique (V). — Cristallise du benzène en fines aiguilles incolores F 205° ($C_{14}H_{12}O_3S$, calculé %, C 64,61 et H 4,61; trouvé %, C 64,82 et H 4,78).

Acide α-(naphtyl-1)-β-(thiényl-2) acrylique (VI). — Fines aiguilles incolores (de l'éthanol) F 220° ($C_{17}H_{12}O_2S$, calculé %, C 72,85 et H 4,28; trouvé %, C 73,10 et H 4,32).

Acide α-n-amylphénylacétique (IV, R=H). — L'acide α-phényl-β-(thiényl-2) acrylique est dissous dans la soude aqueuse, et traité par un grand excès d'alliage nickel + aluminium de Raney dans les conditions habituelles. Le produit de la réduction est purifié par distillation sous vide ($É_{45}$ 215-217°) et cristallisation dans l'éther de pétrole léger, ce qui donne des aiguilles incolores, F 54°, d'odeur désagréable (rdt. : 75 %) ($C_{13}H_{18}O_2$, calculé %, C 75,72 et H 8,73; trouvé %, C 75,61 et H 8,98). L'*α-n-amylphénylacétamide* cristallise de l'éther de pétrole en aiguilles brillantes, incolores, F 113° ($C_{13}H_{19}ON$, calculé %, C 76,09 et H 9,26; trouvé %, C 75,85 et H 9,74).

Acide α-n-heptylphénylacétique (IV, R=C_2H_5). — Cet acide, préparé comme l'acide précédent, est purifié par distillation ($É_{30}$: vers 224-226°) et cristallise de l'éther de pétrole en fines aiguilles incolores, F 63° ($C_{15}H_{22}O_2$, calculé %, C 76,92 et H 9,40; trouvé %, C 77,02 et H 9,51).

Préparation des acides γ-et δ-aminovalérianiques [3]. — La réduction des acides acétaminothénoïques (VII et IX) se fait comme d'ordinaire, sauf que les produits de la réaction sont très solubles dans l'eau, et qu'en conséquence, il faut concentrer les liqueurs finales à un petit volume. L'acide γ-amino-*n*-valérianique (X) ainsi obtenu fond en se décomposant vers 213-214° comme l'indique la littérature, et l'acide δ-amino-*n*-valérianique (VIII) fond plus nettement vers 157-158°.

(1) M. Sy, N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1813 et 1224; *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1975; N. P. Buu-Hoï, M. Sy et N. D. Xuong, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 442 et 785; *Bull. Soc. Chim.*, **22**, 1955, p. 1583; M. Sy, *ibid.*, **22**, 1955, p. 1175; *voir* également G. M. Badger, H. Rodda et W. Sasse, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4162, et S. Hansen, *Acta chim. Scand.*, 8, 1954, p. 695.

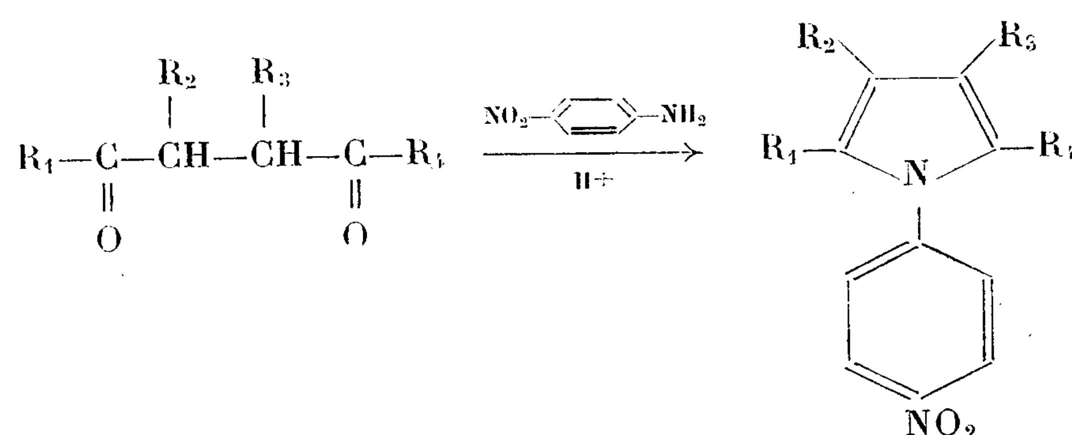
(2) *cf.* N. P. Buu-Hoï, N. Hoan et D. Lavit, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2130; 1952, p. 4590; P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 850.

(3) Au sujet des synthèses antérieures de ces acides aminés, *voir* E. Fischer *et al.*, *Liebig's Annalen*, **383**, 1911, p. 370.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectre ultraviolet des N.p-nitrophénylpyrroles dérivés des dicétones* 1.4. Note (*) de MM. **Marcel Fétizon, Hubert Fritel, Jacques Lévisalles** et **Pierre Baranger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La position du maximum d'absorption dans l'ultraviolet des N.*p*-nitrophénylpyrroles obtenus par condensation de la *p*-nitraniline avec des dicétones-1.4 est reliée à la structure de la dicétone.

Dans un précédent Mémoire ([1]), les 1.*p*-nitrophénylpyrroles ont été introduits comme dérivés des dicétones 1.4.



Les avantages de l'emploi de ces dérivés sur les méthodes de caractérisation par les voies classiques (bis-oximes, bis-semicarbazones, etc.) ont déjà été signalés. L'examen du spectre ultraviolet de ces pyrroles conduit à indiquer un avantage supplémentaire : la position de la bande d'absorption dépend de la structure de la dicétone de départ.

Ainsi, une dicétone 1.4 linéaire, telle que l'acétonylacétone donne un pyrrole 2.5 disubstitué, dont le maximum d'absorption se situe à 308 mμ ($CHCl_3$).

La méthyl-3-hexanedione-2.5, ou l'acétonyl-2-cycloheptanone donnent des pyrroles 2.3.5 trisubstitués avec un maximum d'absorption vers 323 mμ ($CHCl_3$).

Enfin, le diacétyl-1.2-cyclohexane donne un pyrrole 2.3.4.5 tétrasubstitué dont le maximum d'absorption est à 340 mμ ($CHCl_3$).

L'emploi de ces dérivés, quand il est possible, paraît spécialement indiqué pour l'étude de la structure de dicétones 1.4 obtenues par exemple par dégradation de produits naturels.

Toutefois, la méthode cesse d'être applicable aux γ-cétoaldéhydes : l'aldéhyde lévulique donne un produit F 104-105°, λ_m 370 mμ, après plusieurs chromatographies et cristallisations, dont l'analyse ne correspond pas à celle d'un méthyl-*p*-nitrophénylpyrrole. De même, le cyclohexanonylacétaldéhyde donne un produit F 191°, λ_m 402 mμ dont l'analyse est également aberrante.

On a réuni quelques-uns des résultats obtenus dans le tableau ci-après.

Dicétone.	F (pyrolle) (° C).	λ_m (log ε).	Analyse.
Acétonylacétone	145	308 (3,85)	([2])
Heptanedione-2.5	100,5	308 (3,82)	([1])
Octanedione-3.6	95-96	310 (3,81)	([1])
Octanedione-2.5	70-71	309 (3,82)	([1])
Méthyl-3-hexanedione-2.5	116	323 (3,83)	N % calc. 12,17 tr. 12,05
Éthyl-3-hexanedione-2.5	115	322 (3,84)	([1])
Isopropyl-3-hexanedione-2.5	81-82	324 (3,82)	N % calc. 10,85 tr. 10,85
Acétonyl-2-cyclohexanone	88	326 (3,90)	([3])
Acétonyl-2-cycloheptanone	112	323 (3,84)	Calc. C % 71,09 » H % 6,71 Tr. C % 71,27 » H % 6,90
Diacétyl-1.2-cyclohexane ([4])	113	340 (3,85)	Calc. C % 71,09 » H % 6,71 Tr. C % 71,18 » H % 6,91
Diacétyl-1.2-Δ[4]-cyclohexène	113-114	337 (3,83)	Calc. C % 71,62 » H % 6,01 Tr. C % 71,74 » H % 6,08
Diacétyl-1.2-méthyl-4-cyclohexane	143	340 (3,87)	Calc. C % 71,80 » H % 7,09 Tr. C % 71,86 » H % 7,05
Diacétyl-1.2-méthyl-4-Δ[4]-cyclohexène	157	338 (3,85)	Calc. C % 72,22 » H % 6,43 Tr. C % 72,18 » H % 6,37
Diacétyl-1.2-diméthyl-4.5-cyclohexane	168	340 (3,88)	Calc. C % 9,39 Tr. H % 9,64
Diacétyl-1.2-diméthyl-4.5-Δ[4]-cyclohexène	193	340 (3,86)	Calc. C % 72,95 » H % 6,80 Tr. C % 72,79 » H % 6,82

(*) Séance du 9 avril 1956.

([1]) M. Fétizon et P. Baranger, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1428.

([2]) Stanley et al., *J. Proc. Soc. N. S. Wales*, **71**, 1937, p. 92.

([3]) H. Fritel et P. Baranger, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 674.

([4]) J. Levisalles et P. Baranger, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 444.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Utilisation du deuxième moment comme critère d'élargissement des raies Debye-Scherrer. Élimination de l'effet instrumental.* Note (*) de M. **Max Tournarie**, présentée par M. Francis Perrin.

Après avoir éliminé les définitions de la largeur d'une raie sans signification physique simple, il reste la largeur intégrale et le deuxième moment. Seul, ce dernier se corrige facilement de l'effet instrumental qui peut s'évaluer ou se calculer.

La diminution de la taille des cristallites se traduit par un élargissement des raies de diffraction dans les spectres de Debye et Scherrer.

Il existe un grand nombre de définitions de la « largeur » d'une raie ayant toutes des propriétés différentes. On peut en distinguer deux catégories suivant que la définition fait intervenir, ou non, des grandeurs définies à partir de points particuliers de la courbe d'intensité $\varphi(\psi)$. Soit en effet,

$\varphi(\psi)\,d\psi$, l'intensité diffusée entre les valeurs ψ et $\psi + d\psi$ avec

$\psi = 2\pi[(2D\sin\theta)/\lambda] - k$;

D, distance entre les plans réticulaires responsables de la réflexion;

2θ, angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi;

λ, longueur d'onde des rayons X;

k, ordre de la réflexion.

La *largeur à mi-hauteur* $(\psi_1 - \psi_2)$, déterminée à partir des trois points ψ_0, ψ_1, ψ_2 de φ tels que $\varphi(\psi_1) = \varphi(\psi_2) = 1/2\,\varphi(\psi_0)$ et $(d\varphi/d\psi)_{\psi_0} = 0$, n'est pas une fonction additive des différents facteurs instrumentaux; à une même largeur expérimentale ainsi définie peuvent correspondre des raies pures de largeurs différentes, si leurs formes sont différentes. Il est d'autre part difficile de relier de manière précise la largeur ainsi déterminée à une fonction définie du spectre des tailles des cristallites.

La largeur intégrale $[\varphi(\psi_0)]^{-1}\int\varphi\,d\psi$ peut être rattachée à une grandeur physique précise selon F. Bertaut ([1]). Elle a l'intérêt d'être l'inverse de la largeur intégrale de la transformée de Fourier Φ de φ. Mais son expression fait intervenir $\varphi(\psi_0)$, c'est-à-dire la hauteur maximum, donc une donnée relative à un point isolé de la courbe φ : à une même largeur intégrale expérimentale pourront correspondre des valeurs différentes des largeurs intégrales des raies pures. Un calcul complet et précis du profil pur sera donc indispensable; il est long et délicat.

Or, R. C. Spencer ([2]) a attiré l'attention sur l'intérêt des *moments* d'une fonction lorsqu'ils existent.

Le moment d'ordre zéro $\mu_0(\varphi) = \int\varphi\,d\psi$ ou aire de la courbe mesure l'intensité totale de la réflexion qui est conservée après passage dans les appareils à

réponse linéaire :

$$\mu_0(\alpha \star \varphi) = \mu_0(\alpha)\,\mu_0(\varphi).$$

Le premier moment $\mu_1(\varphi) = \left[\int \varphi\, d\psi\right]^{-1} \int \varphi\psi\, d\psi$ ou abscisse du centre de gravité de la fonction normée mesure la position de la réflexion. Après passage dans un appareil linéaire, il est déplacé d'une quantité constante indépendante de la forme de la raie

$$\mu_1(\alpha \star \varphi) = \mu_1(\alpha) + \mu_1(\varphi).$$

Il est remarquable que le deuxième moment d'une raie normée centrée, s'il existe, puisse être utilisé avec profit comme mesure de la largeur des raies. Ce deuxième moment

$$\mu_2(\varphi) = \left[\int \varphi\, d\psi\right]^{-1} \int \left[\psi - \left(\int \varphi\, d\psi\right)^{-1} \left(\int \varphi\psi\, d\psi\right)\right]^2 \varphi\, d\psi$$

est, en effet, une fonction additive des facteurs instrumentaux

$$\mu_2(\alpha \star \varphi) = \mu_2(\alpha) + \mu_2(\varphi).$$

Les différentes aberrations linéaires qui dans un diffractographe à rayons X semi-focalisant (montage Bragg-Brentano et canaliseur de Soller) se composent pour former la réponse canonique α de l'appareil, peuvent s'évaluer globalement en enregistrant la réflexion donnée par de grands cristallites sans distorsions [A. R. Stokes ([5])].

On peut les évaluer séparément.

Dans le tableau ci-après on trouvera, en face de l'énoncé de l'aberration, sa valeur en radians (2θ) carrés, avec

$$b^2 = \alpha^2 \operatorname{cotg}\theta_b, \qquad \eta = 2\mu x \operatorname{coséc}\theta_b, \qquad \gamma = 2\mu \mathrm{R} \operatorname{coséc} 2\theta_b.$$

α, angle de divergence horizontale;

θ_b, angle de Bragg;

μ, coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon;

x, épaisseur de l'échantillon;

R, rayon de giration du diffractographe;

T, constante de temps évaluée en radians $(2\theta_b)$;

β, angle de divergence verticale;

D, distance entre les composantes du doublet.

a. Planéité de l'échantillon...........	$\frac{4}{45}b^3$
b. Absorption du rayonnement.......	$\frac{1}{\gamma^2}\left[1-\frac{\eta^2 e^{-\eta}}{(1-e^{-\eta})^2}\right]$
c. Dimension de la fente de réception. *d*. Dimension de la source...........	à déterminer expérimentalement
e. Divergence verticale..............	$\frac{\beta^4}{144}\left[1+\frac{17}{10}\mathrm{cotg}^2 2\theta\right]$ selon J. N. Eastabrook ([3])
f. Enregistrement continu...........	T^2
g. Élargissement de doublet $\alpha_1\alpha_2$.....	$\frac{2}{9}D^2$
h. Largeur spectrale de chaque composante du doublet...............	–

Une difficulté surgit pour cette dernière aberration : la forme spectrale est théoriquement une courbe de Cauchy. Cette propriété rend nécessaire une limitation de la largeur naturelle du spectre d'émission effectivement compté, et cela de manière linéaire [filtres balancés de Ross ou comptage proportionnel ([4])] ou presque linéaire (monochromateur à image très fine : 0°,01).

Ayant calculé les deuxièmes moments correspondant à ces différentes aberrations, il suffit de les retrancher du moment déterminé, à partir de la courbe expérimentale, pour obtenir le deuxième moment de la courbe de réflexion pure qu'on peut relier au spectre des tailles des cristallites (*voir* publication ultérieure).

(*) Séance du 4 avril 1956.
([1]) *Thèse*, Paris, **13**, 1953, p. 525.
([2]) *J. Appl. Phys.*, **20**, 1949, p. 413.
([3]) *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 1952, p. 349.
([4]) U. W. Arndt, W. A. Coates et D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, B **66**, 1953, p. 1009.
([5]) *Proc. Roy. Soc.*, **61**, 1948, p. 382.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Une méthode de correction des effets d'extinction affectant les intensités des rayons X refléchis par un cristal unique.* Note de MM. **Lucien Gatineau** et **Jacques Mering**, transmise par M. Charles Mauguin.

Les effets d'extinction affectant les réflexions intenses de faibles indices rendent difficile la détermination de leur facteur $|F|^2$. Cette difficulté est un obstacle à la détermination des structures électroniques et à celle des positions des atomes H. La méthode de correction proposée est basée sur le fait que l'extinction décroît avec la longueur d'onde suivant une loi facile à déterminer.

Les réflexions intenses, situées dans la partie centrale du réseau réciproque, sont atténuées par les extinctions primaire et secondaire, ce qui conduit à attribuer des valeurs expérimentales trop faibles aux facteurs $|F|^2$ correspondants. Cette circonstance est peu gênante lorsque l'analyse d'une structure se borne à la détermination des coordonnées des atomes; elle constitue, par contre, un obstacle fondamental dès qu'il s'agit d'accéder à la structure électronique des atomes (répartition des électrons de valence, état d'ionisation)

ou de détecter les atomes d'hydrogène. Dans la mesure où ce deuxième aspect de l'analyse des structures devient actuel, la possession d'une méthode satisfaisante de correction des deux extinctions s'avère nécessaire. Dans un travail récent V. Vand (1) propose une méthode qui permet de calculer la valeur exacte du facteur de structure $|F|$ à partir de l'intensité mesurée de la réflexion et de la valeur calculée approchée de $|F|$. Cette méthode est expérimentalement valable puisqu'elle revient, en fait, à corriger l'intensité de la réflexion « suspecte » à l'aide de l'ensemble des autres réflexions du cristal. Elle présente l'inconvénient de n'être applicable qu'à un stade très avancé de la détermination d'une structure.

La méthode proposée dans la présente Note est purement physique et n'exige pas une connaissance préalable de la structure approchée. Lorsque la longueur d'onde utilisée diminue, les effets des deux extinctions décroissent et il est possible d'atteindre la valeur de $|F|^2$ en établissant une loi d'extrapolation.

R_H, pouvoir réflecteur d'un plan, mesuré *par transmission* à travers une lame cristalline est donné par :

(1) $$R_H = f(A)\, Q_H T \exp[-T(\mu + g f(A) Q)],$$

où $f(A)$ est le facteur d'extinction primaire, g le facteur d'extinction secondaire, T le parcours effectif dans le cristal, les autres symboles ayant leur signification habituelle. Dans le cas où le plan réfléchissant n'est pas perpendiculaire aux faces de la lame l'expression (1) n'est valable que pour des angles $\theta < 10°$; dans ce domaine d'angle on peut considérer que T est indépendant de la longueur d'onde. Dans le même domaine Q_H peut s'écrire :

(2) $$Q_H = a^2 |F_H|^2 d_H \lambda^2,$$

avec $a^2 = [(e^2/mc^2).(1/V)]^2$ et d_H, équidistance des plans considérés ou, plus généralement, l'inverse de la projection équatoriale du vecteur réciproque.

Le facteur d'extinction primaire est donné (2) par

$$f(A) = \frac{\Sigma J_{2n+1}(2A) + |\cos 2\theta|\, \Sigma J_{2n+1}(2A|\cos 2\theta|)}{A(1+\cos^2 2\theta)},$$

avec $A = a\lambda |F_H| t_H$ où t_H est le parcours effectif moyen dans un bloc de la mosaïque cristalline. Vand (1) donne de l'expression de $f(A)$ une forme approchée plus maniable, valable pour $A < 2$:

(3) $$f(A) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{3}A^2\right) + |\cos 2\theta| \exp\left(-\frac{1}{3}A^2 \cos^2 2\theta\right)}{1+\cos^2 2\theta}$$

qui pour des θ petits se réduit à

(4) $$f(A) = \exp\left(-\frac{1}{3}A^2\right).$$

Dans ce même domaine d'angle on peut admettre que le parcours t_H ne dépend pas de θ et est donc indépendant de la longueur d'onde.

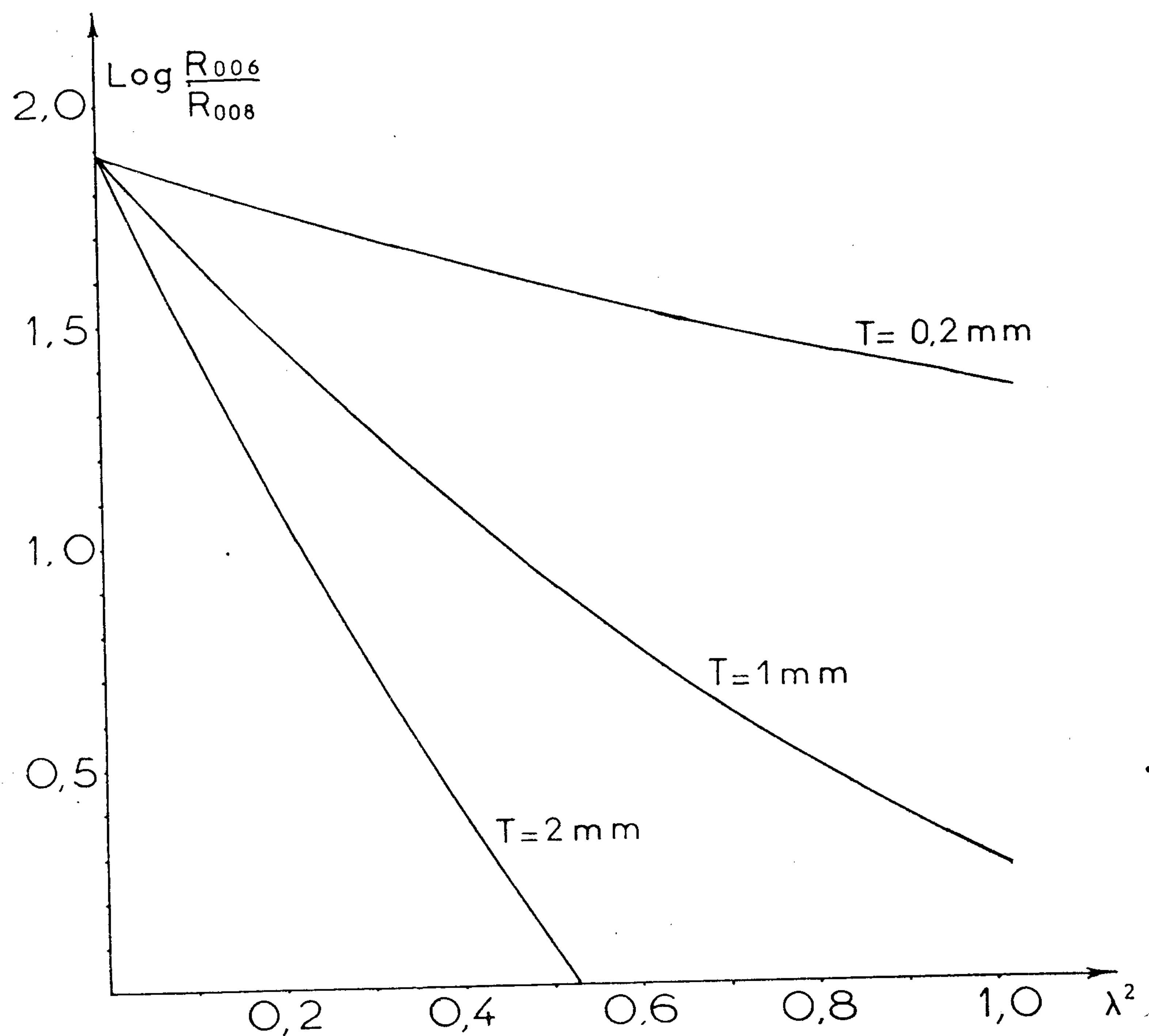
Posons

$$M = \frac{a^2 |F_H|^2 t_H^2}{3} \qquad \text{et} \qquad u = a^2 |F_H|^2 d_H$$

l'expression R_H prend la forme (valable pour $A \leqq 1$)

$$(5) \qquad R_H = u\lambda^2 T \exp(-M\lambda^2) \exp\left[-T[\mu + gu\lambda^2(1 - M\lambda^2)]\right].$$

Il est commode et généralement possible de rapporter l'intensité R_H, d'une



réflexion intense à celle, $R_{H'}$, d'une réflexion faible choisie de manière que le parcours T′ soit voisin de T. On peut écrire alors

$$(6) \qquad \text{Log}\,\frac{R_H}{R_{H'}} = \text{Log}\,\frac{u}{u'} - \lambda^2[M - M' + T(gu - g'u')] + T\lambda^4(guM - g'u'M').$$

On voit que Log $R_H/R_{H'}$ est une fonction parabolique en λ^2 et que son extrapolation à l'origine fournit le rapport

$$\frac{u}{u'} = \frac{|F_H|^2}{|F_{H'}|^2}\,\frac{d_H}{d_{H'}}.$$

Les courbes de la figure ont été calculées pour deux réflexions voisines de la muscovite, supposées mesurées par transmission à travers une lame perpendiculaire aux plans $(00l)$. Les valeurs de t_H et de g ont été choisies de façon à exagérer les effets d'extinction. Dans les calculs conduisant à ces courbes il n'a pas été fait d'autre approximation que l'utilisation de la formule (3) et la supposition que t_H est indépendant de la longueur d'onde. Ces courbes ont bien une forme parabolique et vérifient la validité de l'équation (6). L'extrapolation est donc toujours possible à l'aide de trois mesures effectuées avec trois longueurs d'onde différentes (de préférence plus courtes que celle du K_αMo); en pratique il est facile d'effectuer une série de mesures à l'aide de plusieurs longueurs d'onde sélectionnées par un monochromateur sur le fond continu d'une anticathode de tungstène. C'est cette technique que les auteurs expérimentent actuellement. Ajoutons qu'il est facile de montrer que Log $R_H/R_{H'}$ garde une forme d'extrapolation parabolique en λ^2 dans le cas d'un petit cristal de forme quelconque noyé dans le faisceau; il suffit que le cristal ne présente pas une absorption excessive dans le domaine de longueurs d'onde utilisées.

(1) *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 1191.

(2) W. H. ZACHARIASEN, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, John Wiley and Sons, New York, 1945, p. 169.

GÉOLOGIE. — *La schistosité du Flysch.*

Note de Mme MARGUERITE RECH-FROLLO, présentée par M. Paul Fallot.

La schistosité n'apparaît dans le Flysch qu'accessoirement; l'aspect « schisteux » du Flysch est dû à une sédimentation à joints originels très rapprochés. Ceci laisse supposer un équilibre physico-chimique très peu stable du milieu sédimentaire où se déposait le Flysch.

Dans une Note présentée antérieurement (1), j'ai défini le Flysch par un ensemble de caractères, dont certains essentiels et permanents, d'autres particuliers et occasionnels. Parmi les premiers, j'ai mentionné la « schistosité » comme un des plus apparents. A ce sujet quelques précisions se révèlent indispensables.

On emploie couramment le terme « schiste » pour désigner toute roche finement grenue et qui se débite en feuillets serrés. Mais il y a une différence essentielle, en ce qui concerne l'origine, entre les « schistes » dont les feuillets sont parallèles à la stratification et les schistes dont les feuillets sont obliques. Dans le premier cas, les joints sont originels; ils résultent de phénomènes se produisant *pendant* la sédimentation : phases positives passives et phases négatives d'Aug. Lombard (2). Dans le second cas, les joints se forment *après* la sédimentation, ils sont donc secondaires et ils

résultent de phénomènes de plissement sous une charge suffisante (5 000 m au moins d'épaisseur de couches, d'après Paul Fourmarier).

Correctement, le terme schiste devrait être strictement réservé à cette seconde catégorie de roches; il engloberait de nombreuses variétés : argiles, calcaires argileux, microgrès, vases consolidées, etc., qui toutes ont subi, postérieurement à leur dépôt, une transformation de texture — schistosité de fracture — ou même de composition — schistosité de flux —. Par contre le nom de la roche elle-même, argile, microgrès, etc., suivi du qualificatif « feuilleté » désignerait plus correctement la première catégorie de « schistes ».

De toute façon il apparaît donc important de préciser à quelle sorte de phénomènes est due la schistosité d'un dépôt.

Dans le Flysch, on rencontre les deux catégories de « schistes ». Mais la schistosité en tant que *caractère essentiel* du Flysch, n'est pas la vraie : c'est à une sédimentation à joints originels très rapprochés qu'est dû l'aspect si caractéristique « de paquets de journaux » du Flysch et non aux phénomènes de plissement sous une certaine charge. Le caractère feuilleté s'étend d'ailleurs fréquemment même aux grès et, dans ce cas, il est dû souvent à l'existence de phases positives passives entièrement micacées (grès psammites).

La schistosité vraie : la schistosité de fracture ou la schistosité de flux, intéresse le Flysch en tant que *caractère particulier* seulement. Elle marque parfois certaines variétés de Flysch d'un cachet très spécial, par exemple le Flysch helvétique. D'autres fois, la schistosité n'affecte certains Flysch qu'en partie seulement. A ce titre, l'exemple du Flysch du Niesen est le plus concluant, par le fait que certaines coupes offrent une schistosité totale, alors que d'autres ne possèdent de schistosité oblique que là où les bancs ont une certaine épaisseur, les bancs minces conservant la « schistosité » parallèle à la stratification. J'ai pu observer dans les coupes du Lac Lioson ce phénomène, déjà signalé par Paul Fourmarier.

D'un point de vue général, ces précisions sur la schistosité sont d'un grand intérêt pour l'étude des conditions de sédimentation du Flysch :

La sédimentation feuilletée, telle qu'elle apparaît dans le Flysch, laisse supposer une *succession très rapprochée* et sur de *grandes épaisseurs*, de phases positives passives ou de phases négatives et de phases actives. En d'autres termes, à côté des phénomènes rythmiques donnés par la répétition de séquences à deux, trois ou quatre termes, il existe un *régime d'alternance* obtenu par la répétition très rapprochée de joints sédimentaires, à l'intérieur même des termes d'une séquence. Ce régime peut se manifester parfois avec une telle intensité qu'il apparaît même à l'échelle microscopique.

Si les causes de la sédimentation rythmique, de la formation des

séquences, sont encore discutées, celles qui provoquent les alternances paraissent être bien établies. Il s'agirait de ruptures d'équilibre physico-chimiques. On peut alors affirmer que, dans la sédimentation du Flysch, l'équilibre physico-chimique du milieu est extrêmement instable. Ce fait pourrait être aussi à l'origine de la très grande pauvreté en organismes du milieu où se déposait le Flysch.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 1589.
(2) *Directives pour le levé des coupes lithologiques et stratigraphiques d'origine subaquatique*, Lienens, Bruxelles, p. 2.

GÉOLOGIE. — *Chronologie du Paléolithique ancien au Sahara Nord-Occidental.* Note de Mlle **Henriette Alimen**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Malgré la profusion de ses industries paléolithiques, le Sahara n'avait jamais livré que des pièces gisant en surface ou incluses dans des couches non datées géologiquement, exception faite pour le gisement très méridional, à Mammifères, de l'erg Tihodaïne ([1]). La découverte, en 1951, et de façon plus précise, en 1955 ([2]) d'industrie du Paléolithique ancien *in situ* aux environs de Kerzaz et dans les Monts d'Ougarta (Sahara Nord-Occidental), m'a incitée à effectuer cette année des prospections et des fouilles dans cette région.

1. Géologie du Quaternaire dans la région de Kerzaz. — Au sud de Guerzim, les formations quaternaires de l'oued Saoura s'insèrent entre le djebel, que longe sa rive droite, et le Grand Erg occidental. Parallèlement à la Saoura, séparée d'elle par une crête de Silurien s^{3-4}, s'étend un long couloir (couloir Lagardette), empli de dépôts plio-quaternaires. A la faveur des entailles (meksem ou foum) qui interrompent la crête de s^{3-4}, les séries quaternaires de la Saoura se raccordent avec celles du couloir, auxquelles j'ai pu ainsi étendre la chronologie récemment proposée pour la Saoura ([2]).

Premier Pluvial. — Sur la « torba » (argile sableuse) du Pliocène, ici chargée à plusieurs niveaux de galets, reposent les cailloutis du 1er Pluvial, en général consolidés par un ciment brun rosé. Fortement érodés dans la Saoura (lambeaux à 40-45 m d'altitude relative), ils restent très développés dans le couloir Lagardette, où ils ont jadis formé un remblaiement continu.

2e *Pluvial.* — Une érosion intense marque les débuts du 2e Pluvial, creusant dans la Saoura jusqu'au niveau actuel et y laissant ensuite des dépôts, cimentés postérieurement en conglomérats, s'élevant jusqu'à 24 m d'altitude relative. Dans le couloir se sont produits des écoulements orientés vers les meksem actuels, créant autant de bassins distincts, avec des lignes de partage des eaux situées sur les cols qui séparent aujourd'hui encore les bassins des divers meksem. Leurs dépôts s'abaissent fortement dans les meksem, par où ils se raccordent avec les conglomérats de 24 m de la Saoura.

Deux couches nettement distinctes démontrent l'existence de deux phases dans le 2e Pluvial. La couche inférieure (T), à ciment de torba remaniée, et postérieurement consolidé, supporte par ravinement la couche supérieure (V), composée de cailloux et blocs versicolores, à ciment sableux ou sablo-gypseux brun, plus ou moins consolidé. L'ensemble T-V est, de toute évidence, l'équivalent des grès et conglomérats de type Taourirt ([2]) de Béni-Abbès.

Au meksem ed Douar, près de Kerzaz, des couches sableuses séparent ces cailloutis versicolores en trois niveaux (V_i, V_m, V_s). Des couches plus récentes du cailloutis versicolore (V_T) existent au meksem Tezzougar et en divers points du coulpir Lagardette.

La surface morphologique (V_K) de la terrasse du 2e Pluvial a été conservée sur la rive gauche de la Saoura aux environs de Zaouia el Kebira. D'abord fossilisée par enfouissement sous l'erg, elle en est exhumée par une érosion éolienne actuelle ou subactuelle.

3e *Pluvial.* — Les sables ocre et gris vert de la terrasse de 30 m recouvrent ici, comme tout le long de la Saoura, les conglomérats du 2e Pluvial. Ils pénètrent, comme des hernies, au niveau des meksem, dans le couloir Lagardette, en se superposant aux conglomérats versicolores. Ils s'insinuent aussi, sur la rive gauche, dans certains golfes de l'Erg. Près de Zaouia el Kebira, il apparaît que la surface morphologique V_K de la terrasse du 2e Pluvial était préservée par l'erg lors des érosions et des dépôts du 3e Pluvial. C'est donc au cours de l'Aride entre 2e et 3e Pluvial que la surface V_K a été recouverte par des sables d'erg.

2. Industries préhistoriques. — Après avoir fait, à titre de prospection, des récoltes de pièces préhistoriques *in situ* dans l'ensemble de la région s'étendant sur une vingtaine de kilomètres depuis Zaouia el Kebira jusqu'au Foum Marouga, j'ai entrepris une campagne de fouilles systématiques près de Kerzaz (dans le meksem ed Douar et dans la portion avoisinante du couloir Lagardette). Ces fouilles ont exploité le niveau T, les niveaux V_i, V_m, V_s, là où ces couches, recouvertes par les sables du 3e Pluvial, étaient sûrement exemptes de remaniements. Le niveau V_T, ici peu représenté, a donné lieu à une fouille complémentaire au Foum Tlaïa (Monts d'Ougarta), où j'avais, en compagnie de Jean Chavaillon, fait des récoltes antérieures ([2]). Le niveau V_k supportait, à Zaouia el Kebira, une belle industrie d'atelier, probablement celle jadis repérée par H. Schoeller ([3]), et dont l'emplacemnt a été récemment retrouvé par Nicole Chavaillon.

L'analyse typologique du très abondant matériel recueilli nécessitera une longue étude. Dès maintenant, cependant, on peut dire que les sept niveaux prospectés, en superposition stratigraphique, fournissent des industries débutant par une « Pebble-culture » évoluée ou un Préchelléen (couche T), se poursuivant par un Paléolithique très archaïque, Chelléen ou très vieil Acheu-

léen (V_i), puis par divers stades de plus en plus évolués d'Acheuléen (V_m, V_s). La couche V_T, où deux niveaux ont été séparés, contient un Acheuléen supérieur de belle facture et V_k supporte l'Acheuléen final.

Ainsi, il devient possible de définir, au Sahara Nord-Occidental, une chronologie préhistorique, accrochée à la chronologie géologique. Elle débute avec le 2e Pluvial saharien, se poursuit à travers ses deux phases, jusqu'aux débuts de l'Aride entre 2e et 3e Pluvial. Elle couvre la quasi-totalité des temps du Paléolithique ancien, du Préchelléen à l'Acheuléen final.

(1) C. ARAMBOURG, *Travaux Institut Recherches Sahariennes*, 5, Alger, p. 7-18.

(2) H. ALIMEN, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1652; H. ALIMEN, *Bull. Soc. Préh. Fr.*, **52**, 1955, p. 480-492.

(3) *Travaux Institut Recherches Sahariennes*, Alger, **3**, 1945, p. 60.

GÉOPHYSIQUE. — *Perturbation exceptionnelle du rayonnement solaire le 23 février 1956 vers 0 345 T. U.* Note (*) de MM. **ROBERT BUREAU** et **MAURICE BERTRAND**, présentée par M. Pierre Lejay.

Description de phénomènes intervenus dans les enregistrements du champ moyen des atmosphériques et autres phénomènes annexes le 23 février 1956.

A. M. Alexandre Dauvillier a tout récemment enregistré, le 23 février 1956, à 0 345 T. U. sur diverses composantes du rayonnement cosmique un brusque flux exceptionnellement intense (1).

Des phénomènes remarquables ont été aussi signalés par différents observatoires dans la nuit du 22 au 23, en particulier, les suivants :

L'observatoire de Tokio signale une forte éruption chromosphérique observée à 0 344 T. U.

L'observatoire de Mitaka mentionne sur 200 Mc/s un sursaut important à 0 400 T. U.

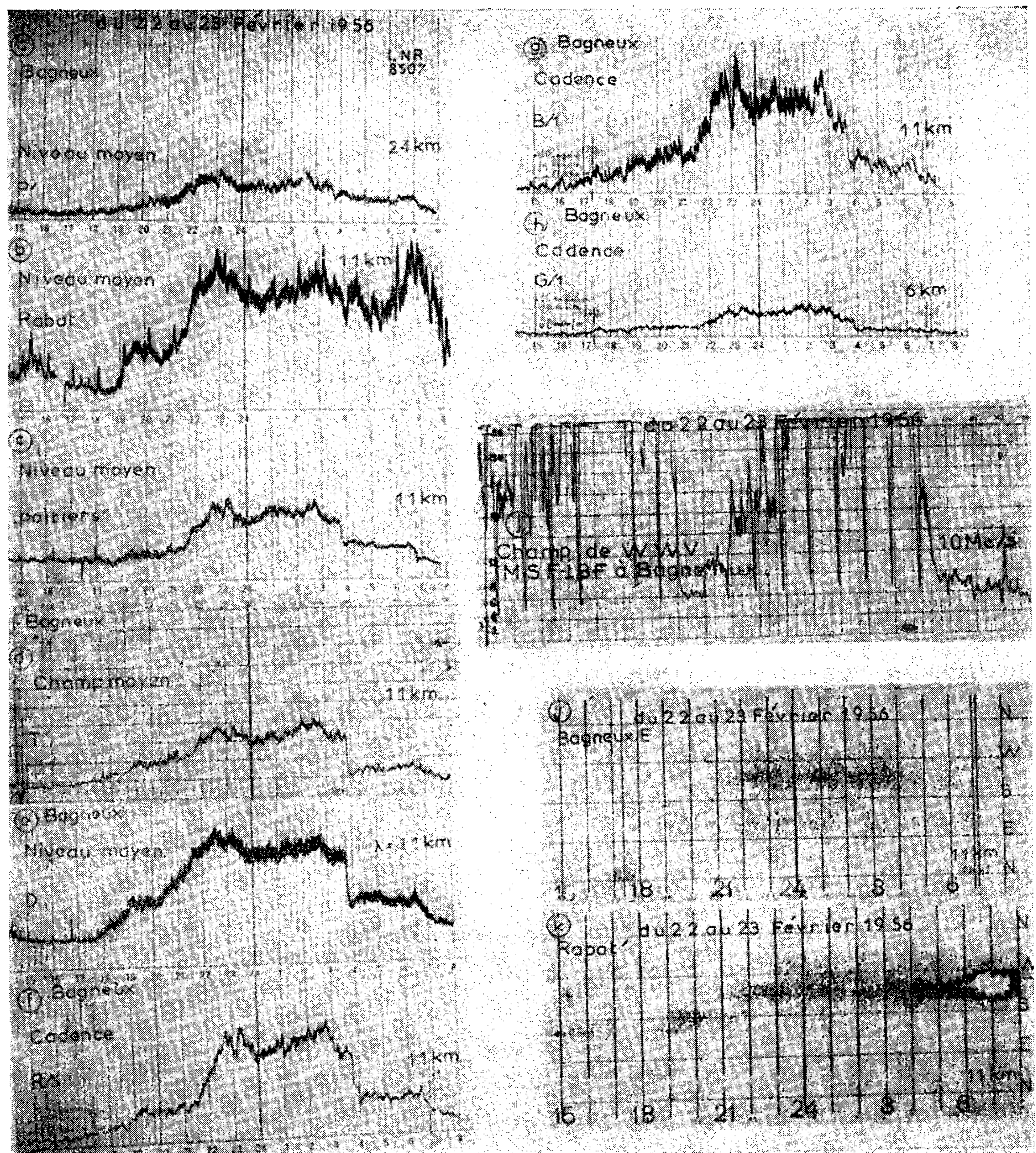
Aux Iles Kerguelen, on observe à 0 335 T. U., une perturbation ionosphérique à début brusque (PIDB) de grande amplitude dont le maximum a lieu à 0 344 T. U. et qui entraîne un affaiblissement considérable de la réception des ondes courtes.

Enfin, à Weizenau et à Gœttingen entre 0 340 et 0 400 T. U., accroissement considérable du nombre des mésons et surtout des neutrons (la quantité de ces derniers reste anormalement grande jusque vers 0 800 T. U.).

L'observatoire de Chambon-la-Forêt signale un champ magnétique calme les 23 et 24 et un orage magnétique à début brusque le 25 et le calme revient le 26.

B. Quelle a été la répercussion de ces phénomènes sur les enregistrements d'atmosphériques et sur ceux des ondes décamétriques?

1° *Onde de* 11 000 m. — Nous disposons d'enregistrements intégrés du niveau (soit de la cadence, soit du champ moyen) : cinq à Bagneux, un à Poitiers, qui donnent tous à 0345 une baisse subite de grande amplitude suivie jusqu'au lever du Soleil d'une courbe de niveau peu variable, très inférieure à la partie



antérieure de la courbe d'enregistrement (*fig. c, d, e, f, g*). Sur Tunis, très gêné par les brouillages, on relève cependant une baisse appréciable à 0345.

Par contre, à Rabat, également sur 11 000 m, cette discontinuité n'apparaît plus (*fig. b*).

2° *Autres longueurs d'onde.* — Une baisse s'observe aussi sur 6 et 24 km de longueur d'onde (*fig. a, h*). La baisse est peu marquée sur 35 km et nulle sur 57 km. Sur 1,5 km la baisse est très faible (activité presque nulle).

Radiogoniomètres d'atmosphériques à secteur étroit accordés sur la longueur d'onde 11 km. — 1° *Bagneux.* — On constate très nettement une diminution d'intensité des sources vers 0345 T. U. Cette diminution est particulièrement marquée sur les sources Sud-Ouest et Ouest. Elle se prolonge au moins jusqu'au lever du Soleil. Par contre, la source Sud-Est est peu affectée (*fig. j*).

2° *Rabat.* — Après 0400 T. U. un brouillage superposé vient dénaturer partiellement l'aspect du goniogramme. On observe toutefois qu'il n'y a pas d'affaiblissement sensible des sources [en particulier source Sud-Ouest (*fig. k*)].

Enregistrements d'émetteurs sur ondes décamétriques WWV. — A Bagneux, sur 30 m de longueur d'onde (WWV), on constate une baisse très nette à l'heure du phénomène (*fig. i*). Sur 20 m, la baisse, moins marquée, est cependant assez nette.

C. L'examen de ces divers enregistrements permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

1° L'augmentation du rayonnement cosmique a produit une baisse considérable de la propagation sur des longueurs d'onde allant de 24 000 à 20 m. Cette diminution est particulièrement marquée sur 11 km. Par contre, les longueurs d'onde plus grandes ne sont pratiquement pas affectées.

2° Le phénomène semble relativement localisé (il est peu sensible à Tunis, nul à Rabat), à Bagneux il s'est manifesté principalement sur le foyer Sud-Ouest.

3° Le synchronisme entre le phénomène initial et ses répercussions sur les enregistrements est presque parfait.

Le plus caractéristique est que, à la même heure, se déclenche dans l'hémisphère éclairé une PIDB normale (exemple : Iles Kerguelen) et alors que dans l'hémisphère nocturne il se produit une chute brutale.

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1399.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la germination des graines immatures de certaines variétés de tabac, en présence de lumière et de sels d'urane.* Note de M. **Camille Izard**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Les graines de certaines variétés de tabac germent difficilement au cours des premiers mois qui suivent la récolte. L'inhibition est due, très probablement, à un excès d'auxine libre et peut être levée soit par la lumière, soit par traitement à l'aide de sels d'urane; ces derniers accélèrent la photoinactivation de l'acide indol-β-acétique.

Quelques travaux (1) ont montré l'intérêt des recherches concernant

l'action des sels d'urane sur la germination des semences; en général, les graines expérimentées possédaient un pouvoir germinatif normal. Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence du nitrate et de l'acétate d'uranium sur la germination des graines immatures de certaines variétés de tabac. Nous rendons compte ci-après des résultats obtenus avec la lignée HS 1 issue du croisement *Havana* × *Sumatra*.

Les graines étaient déposées sur papier filtre et alimentées par les solutions actives; les essais étant conduits à l'étuve réglée à 27° C, avec ou sans lumière. Le tableau suivant indique un des résultats obtenus avec le nitrate d'uranium, en lumière diffuse :

Traitements.	Graines germées (%).				
Jours.....	3.	4.	5.	6.	7.
Témoin OH_2..................	2	2	4	8	15
$(NO_3)_2UO_2$, 60 H_2. 10^{-6}........	2	10	20	28	42
» » 10^{-5}........	4	22	30	34	45
» » 10^{-4}........	3	14	28	38	47
» » 10^{-3}........	4	22	42	70	76

On voit que le nitrate d'uranium, non seulement régularise la germination mais augmente également le pourcentage de graines germées. Par contre, il exerce une action toxique sur le développement des plantules, notamment aux concentrations 10^{-3} et 10^{-4}. Cependant, nous avons pu éviter la nécrose des sujets, en remplaçant les solutions actives par de l'eau pure, après 72 h de traitement. D'autres essais, effectués en présence ou non d'acétate d'uranium, ont montré que ce dernier était également actif. Au contraire, en faisant germer les graines sur des solutions d'acide indol-β acétique (AIA) à 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8} et 10^{-9}, nous n'avons pas constaté d'accélération de la germination mais une diminution du nombre de graines germées lorsque l'hormone était utilisée à 10^{-4} et 10^{-5}. Par ailleurs, des essais sur eau pure, conduits en présence de lumière continue, ont montré qu'une forte irradiation augmentait sensiblement la vitesse de germination. A l'obscurité, le même résultat était obtenu mais en présence de sels d'urane.

Les observations précédentes, suggérant l'hypothèse d'un antagonisme entre l'AIA et l'uranium, nous avons étudié l'action du nitrate et de l'acétate d'uranium sur l'hormone *in vitro*. Pour les dosages, nous avons utilisé la réaction au perchlorure de fer en présence d'acide sulfurique, la coloration étant appréciée à l'électrophotomètre, en lumière monochromatique verte. Les solutions testées, contenaient 50 mg/l d'AIA et 500 mg/l de nitrate ou d'acétate d'uranium; elles étaient soit éclairées par une ou plusieurs lampes de 150 W, soit maintenues à l'obscurité. A la lumière, nous avons constaté une dégradation remarquable de l'acide indol-β-acé-

tique; après 50 mn d'irradiation, la moitié de la quantité d'hormone initialement présente, est détruite. Dans les mêmes conditions d'éclairement, une solution témoin d'acide indol-β-acétique se dégrade très lentement, et le phénomène est à peine sensible après plusieurs heures. A l'obscurité, nous avons constaté que les sels d'urane étaient peu actifs. Par ailleurs, des essais effectués à la lumière mais en présence d'alcool à 25, 50 et 95°, ont montré que la vitesse de destruction de l'hormone en présence d'uranium, dépendait de la quantité d'eau présente. En effet, au fur et à mesure que le degré des solutions alcooliques augmentait, la photoinactivation de l'AIA était fortement ralentie puis était supprimée dans l'alcool à 95°.

Nous avons également étudié l'influence des sels d'urane, seuls ou associés à l'AIA, sur le test auxinique de croissance des segments de coléoptiles d'avoine. Les tests ont été conduits sur segments de 5 ou 10 mm, en chambre conditionnée; comme milieu, nous avons utilisé soit l'eau bidistillée sur quartz, soit une solution à 10^{-3} M/l de citrate de potassium et 2 % de saccharose, pH 4,5. Les moyennes d'élongation étaient calculées sur 10 mesures par lot, après 20 h de traitement à l'obscurité. Le tableau suivant montre que le nitrate et l'acétate d'uranium utilisés à la concentration 10^{-3} sont susceptibles d'exercer un effet inhibiteur même en présence d'acide indol-β-acétique.

Lots.	Croissance (%).	Lots (µg/l).	Croissance (%).	Lots (µg/l).	Croissance (%).	Lots (µg/l).	Croissance (%).
Témoin........	24	AIA 50	35,7				
Nitrate uranium 10^{-3}.........	14	AIA 100	41,5	Nitrate 10^{-3} + AIA 100	14,2	Acétate 10^{-3} + AIA 100	17
Acétate uranium 10^{-3}.........	14	AIA 500	52,2			Acétate 10^{-3} + AIA 500	15
		AIA 1 000	62	Nitrate 10^{-3} + AIA 500	14,5	Acétate 10^{-3} + AIA 1 000	(21)
				Nitrate 10^{-3} + AIA 1000	17		

Les recherches précédentes, suggérant l'hypothèse d'un déséquilibre auxinique chez les graines immatures, nous avons comparé leur teneur en auxine libre à celle des graines parvenues à une énergie et une faculté germinatives normales. Nous avons utilisé différentes techniques d'extraction : eau, éther anhydre, alcool éthylique, à partir de graines sèches ou humidifiées. Les dosages étaient effectués sur segments de coléoptiles d'avoine, dans les conditions déjà indiquées. Les extraits de graines sèches par l'éther à + 2° C, par l'eau à 27° C ou par l'alcool à — 10° C, renferment un ou plusieurs inhibiteurs de croissance non identifiés et cela quel que soit le degré de maturité; en effet, les pourcentages de croissance des segments traités par les extraits de graines sèches sont nettement inférieurs à ceux

des lots témoins. Par contre, les extractions par l'éther, des graines humidifiées, pendant 24 h à 27° C, ont confirmé d'une part la libération d'auxine libre au cours des premiers stades de gonflement des semences, et d'autre part, l'existence d'une hyperauxinie chez les graines immatures, soumises à des conditions optimales de germination; en effet, ces graines libèrent dans les premières 24 h, au moins deux fois plus d'auxine que les graines mûres. Nous pensons que l'hyperauxinie constatée, doit être la cause de l'inhibition de germination. Cette inhibition peut être levée soit par irradiation, soit par traitement avec certains sels d'urane.

(1) P. Becquerel et J. Rousseau, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 773.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Synthèse de substance mitochondriale pendant la germination des embryons d'*Allium cepa *L. variété (Lil)*. Note de M. **Louis Geneves**, présentée par M. Raoul Combes.

Le chondriome existe dans l'embryon de la graine d'Oignon. Pendant la germination, les chondriosomes deviennent plus nombreux, plus gros et plus colorables. Les synthèses très actives dans les cellules en germination se manifestent particulièrement par l'augmentation de la substance mitochondriale.

Les travaux de Guilliermond et de ses élèves ont apporté de nombreux faits qui permettent d'assurer que le chondriome existe dans les cellules pendant toute la vie du végétal. Cette idée a été combattue car à certains stades (œuf, embryon, etc.) il est difficile de prouver la permanence de la substance mitochondriale. Dans l'embryon de la graine d'*Allium cepa* en particulier, les nombreux grains d'aleurone retiennent les mêmes colorants (hématoxyline, fuchsine) que le chondriome après l'emploi des fixateurs mitochondriaux. Quelle que soit la durée du bain différentiateur, la lumière de la cellule semble complètement obstruée par des masses arrondies, confluentes, très chromophiles. Ces caractères persistent au début de l'hydratation germinative. Le cytoplasme et les vacuoles, fortement déshydratés pendant la maturation de la graine sont beaucoup plus colorables qu'à l'état de vie active. Le chondriome, également pauvre en eau est cependant difficile à colorer. Malgré cela, des mitochondries ténues (*fig.* 1) toutes de même volume, apparaissent dans le cytoplasme pariétal et dans les trabécules cytoplasmiques dépourvus de paraplasme. On ne peut les confondre avec des inclusions de même taille mais beaucoup plus réfringentes, qui passent du noir au jaune paille si l'on change la mise au point, et sont réparties dans les vacuoles comme dans le cytoplasme ; ces inclusions sont donc des substances inertes. A plus forte raison, les mitochondries s'opposent aux grains d'aleurone plus volumineux, très souvent structurés, que renferme aussi le cytoplasme (*fig.* 2, *i*).

De nombreuses cellules de l'embryon renferment en outre des amyloplastes, avec un énorme grain d'amidon et une fine bordure mitochondriale (*fig.* 1, 2, *a*). Les assises superficielles en sont plus riches que les zones profondes. *En conclusion, dans la graine d'*Allium cepa *le chondriome existe, représenté par des mitochondries et des amyloplastes.*

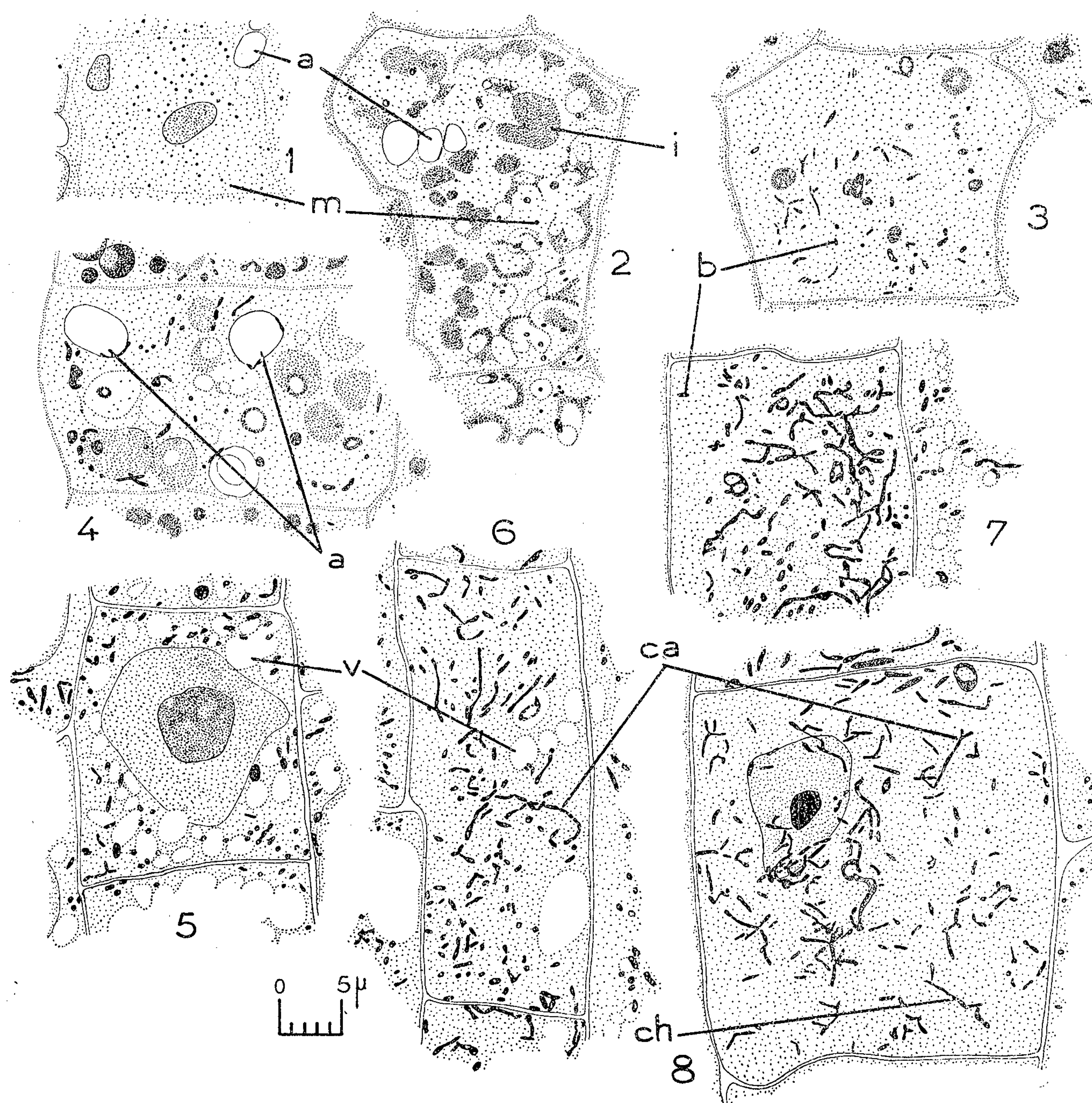


Fig. 1 et 2. — Embryon d'*Allium cepa*.

Fig. 1 : Cellule du procambium du cotylédon. — Fig. 2 : Écorce de la radicule. *a*, amidon; *m*, mitochondries; *i*, inclusion chromophile (aleurone).

Fig. 3 à 8. — Germinations.

Fig. 3 et 4 : Cellule de l'écorce à la base du cotylédon. — Fig. 3 : Après 2 jours à la température ambiante. — Fig. 4 : Après 3 jours. — Fig. 5 à 7 : Racine après 6 jours de germination. — Fig. 5 : Écorce (zone histogène). — Fig. 6 : Péricycle. — Fig. 7 : Assise superficielle. — Fig. 8 : Plantule de 7 jours : écorce du cotylédon. *b*, bâtonnets; *c*, *a*, chondriosomes anastomosés; *ch*, chondriocontes. Fixation Regaud. Coloration fuchsine (*fig.* 1 à 3), hématoxyline (*fig.* 4 à 8).

Si l'on compare deux cellules d'une même région de la plantule, l'une fixée pendant les premières heures de la germination (*fig.* 3) et l'autre quelques jours après (*fig.* 8) le contraste est frappant entre la pauvreté du chondriome de la première, l'abondance et la variété des chondriosomes dans la seconde. D'où l'idée d'une synthèse de substance mitochondriale nouvelle, idée confirmée par l'étude des stades intermédiaires, au cours desquels le chondriome s'accroît, se diversifie, et fixe les colorants avec intensité. Les chondriosomes deviennent à la fois *plus volumineux et plus nombreux*. Dans la cellule en vie active, ils sont plus hydratés que dans l'embryon, comme le cytoplasme et les vacuoles. La plus forte teneur en eau entraîne probablement un grossissement des chondriosomes. Cependant le fait qu'ils *se colorent plus fortement* montre que ce facteur n'est pas seul en jeu. Les cellules de certains territoires (assises superficielles, cylindre central) possèdent de longs filaments, mélangés aux bâtonnets courts. Comme l'ont montré des travaux antérieurs les propriétés des colloïdes sont modifiées par une hydratation exagérée de la cellule de telle sorte que les chondriosomes ont tendance à s'associer en filaments. Il paraît évident que les filaments observés ici résultent de l'association de chondriosomes plus courts. Or, malgré ces associations qui devraient faire diminuer le nombre des éléments, ce nombre augmente visiblement.

Ces deux faits, accroissement du nombre et augmentation de la longueur des chondriosomes ne peuvent résulter que d'une synthèse active de substance mitochondriale dans les cellules à longs chondriocontes (*fig.* 6, 7 et 8).

Dans les cellules qui conservent un chondriome essentiellement granuleux (*fig.* 5), c'est-à-dire où les associations linéaires sont très discrètes, l'augmentation à la fois du nombre (divisions fréquentes) et néanmoins du volume des mitochondries, indique cette même synthèse.

L'augmentation de substance mitochondriale se manifeste dans les zones en division active (zone histogène de la racine, base du cotylédon) et dans les autres où les mitoses sont moins fréquentes ou absentes.

Au début de la germination la pénétration massive de l'eau n'est pas directement responsable de l'élongation de la plantule. L'hydratation permet surtout la reprise d'un métabolisme actif et notamment, à l'aide des réserves de la graine, les synthèses de substance vivante comme de substances paraplasmiques nouvelles deviennent intenses. Que les cellules se soient divisées ou non, le chondriome bénéficie visiblement de cette recrudescence des processus anaboliques.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Étude de la composition des sécrétions d'Abiétinées. L'oléorésine de* Abies Balsamea (*baume du Canada*). Note (*) de M. **René Lombard**, Mme **Bozica Rotovic** et M. **André Criqui**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Note (1), nous avons étudié l'oléorésine de *Pinus leucodermis*, en annonçant que la méthode d'étude pouvait être généralisée : la présente Note est consacrée à l'étude, par la même méthode de l'oléorésine de *Abies balsamea* Mill. communément désignée sous le nom de baume du Canada.

Le baume du Canada se présente sous la forme d'un liquide visqueux (IA, 82,6; IS, 85,4; indice de diène, 5,85). Le produit a été soumis à un entraînement à la vapeur qui a fourni 27,5 % d'essence, et 72,5 % d'une colophane dure.

La rectification de 210 g d'essence avec une colonne à neuf plateaux théoriques à donné 12 fractions de 20 cm³.

		d_4^{16}.	n_D^{16}.	$[\alpha]_j$.	$É_{15}$.
	1	0,8663	1,4693	—25°,8	46—47°
A	2	0,8695	1,4720	—25,3	47—49
A	3	0,8698	1,4740	—24°,6	49—50
	4	0,8748	1,4756	—24,1	50—51
B	5	0,8723	1,4782	—23,1	51—53
B	6	0,8728	1,4801	—22,1	53—54
B	7	0,8690	1,4802	—22,4	54—59
	8	0,8535	1,4809	—30,8	59—63
	9	0,8470	1,4833	—45,6	63—65
C	10	0,8479	1,4841	—47,6	65—65
C	11	0,8459	1,4841	—55,6	66—67
	12	0,8561	1,4838	—49	67—70

Ces données mettent en évidence trois paliers : A (2-3) B (5-6-7) et C (10-11).

Le palier A est constitué essentiellement par du pinène, caractérisé par son nitrosochlorure F 103°, préparé suivant la technique de Rupe et Löffl (2) et par spectrographie Raman (raie 1667) (3).

Le palier B est constitué essentiellement par du nopinène, caractérisé par spectrographie Raman (raie 1643).

Le palier C est constitué essentiellement par du β-phellandrène, caractérisé par son nitrosite, par absorption ultraviolette, et par spectrographie Raman (raies 1580-1 et 1637-6; noter que le spectre du β-phellandrène n'est pas décrit dans la littérature, mais que celui du γ-pyronène (4) qui possède des doubles liaisons semblablement disposées, présente des raies 1592 et 1640).

Ainsi se trouvent confirmées les données de Emmerich (5), Schiemann (6), Smith et West (7).

La colophane dure (IA, 114; IS, 116,2) est caractérisée par une teneur élevée en résènes, c'est-à-dire en insaponifiable : 27 % d'après la méthode de Herty et Dickson ([8]); ces résènes se présentent sous la forme d'une huile très visqueuse; nous avons essayé de distiller la colophane sous pression réduite (7 mm), mais cette distillation a été accompagnée d'une décomposition notable, et n'a pu être retenue comme moyen d'étude.

Pour étudier les acides de baume du Canada, nous les avons précipités à l'état de sels d'ammonium, ce qui a permis de les obtenir quantitativement.

On dissout 50 g de baume du Canada dans 100 cm³ d'acétone, ce qui laisse un résidu collant que l'on peut négliger, et l'on fait passer dans la solution acétonique refroidie à — 5° un courant d'ammoniac; on maintient ensuite la solution à — 20° et l'on recueille le précipité en trois fractions (après un jour, deux jours et quatre jours), ce qui correspond à une précipitation complète.

La partie acide du baume du Canada contient 18 % d'acide néoabiétique, 30 % d'acide abiétique (dosés par spectrophotométrie ultraviolette) et probablement aussi de l'acide dextropimarique, mais ne contient pas d'acide lévopimarique (indice de diène très faible).

En définitive, la composition du baume du Canada s'établit comme suit :

Monoterpènes (pinène, nopinène, β-phellandrène)............	27,5 %
Acides résiniques..	44,5
(Acide néoabiétique, 8 % ; acide abiétique, 13 %)	
Résènes..	20

Le baume du Canada doit essentiellement au β-phellandrène et aux résènes ses propriétés spécifiques.

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) Lombard et Rotovic, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1670.

(2) *Helv. Chim. Acta*, 4, 1921, p. 149.

(3) Dans la Note (I) 24e ligne, *on doit lire* 1663,5 *au lieu de* 1647.

(4) Gailly, *Thèse*, Paris, 1950.

(5) *Amer. J. Pharm.*, 67, 1895, p. 135.

(6) *Z. angew. Chem.*, 47, 1934, p. 608.

(7) *J. Soc. Chem. Ind.*, 56, 1937, p. 300 T; *J. Chem. Soc. Lond.*, 1938, p. 119.

(8) *Mon. Scient.*, V, 4, 1914, p. 105.

CHIMIE AGRICOLE. — *Nitrification de l'acide nicotinique et de l'acide paraaminobenzoïque dans le sol.* Note de M. **Eugène Jolivet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

K. Lundersen ([1]) a montré que l'acide nicotinique et l'acide paraaminobenzoïque, n'exercent aucune stimulation en tant que vitamines du complexe B sur la nitrification du sulfate d'ammoniaque par des cultures de *nitrosomonas*

europaea, pures ou associées à des hétérotropes. Nous nous sommes demandé, si, néanmoins, par leur dégradation éventuelle, ces molécules complexes ne subissaient pas une minéralisation dans le sol. Dans cette intention, nous avons entrepris l'expérience suivante :

Conditions de l'expérience : Une terre sablo-humifère de la station agronomique de Quimper (pH 6,5 — N organique 1,9 ‰, riche en P_2O_5 et K_2O assimilables) est séchée à l'air aussitôt prélevée et passée au tamis de 2 mm, 50 gr de cette terre sont introduits dans des bocaux de 500 cm^3 et arrosés, soit par 12,5 cm^3 d'eau (témoin), soit par 12,5 cm^3 d'une solution à 1 ‰ d'acide nicotinique ou d'acide paraaminobenzoïque ou de ces deux composés. Les bocaux sont mis à l'étuve à 28°. L'humidité égale à environ 60 % de la capacité de saturation du sol, est maintenue constante, soit par apport d'eau, soit par apports connus des solutions vitaminiques. L'azote minéral est extrait après des temps déterminés par 500 cm^3 d'une solution N de Cl_2Ca, 6 H_2O. L'azote minéral total et l'azote ammoniacal sont dosés par distillation, l'azote nitrique étant obtenu par différence.

Résultats : L'azote total minéralisé est essentiellement sous forme nitrique. (L'azote ammoniacal étant toujours en quantité très faible.)

Interprétation des résultats. — *Tableau* I. — La nitrification est plus intense dans les échantillons vitaminés que dans les témoins. Elle augmente avec la durée d'incubation dans tous les essais mais, tandis qu'elle devient stationnaire dans les témoins, elle continue à s'accroître en présence de vitamines où elle atteint une valeur finale 3 à 5 fois plus élevée.

Tableau II. — La majeure partie (et probablement la totalité) de cet azote nitrique supplémentaire libéré a pour origine l'azote de la molécule vitaminique. En effet, d'une part la nitrification supplémentaire par rapport au témoin dans les échantillons vitaminés, atteint un taux final hors de proportion avec celui qui résulterait d'une seule dégradation du stock d'azote organique préexistant.

D'ailleurs, l'augmentation parallèle de l'azote additionné, et de la nitrification supplémentaire dans les échantillons contenant l'acide nicotinique + l'acide paraaminobenzoïque conduit à la même conclusion.

D'autre part, à chaque stade d'incubation, la quantité d'azote nitrifiée est fonction de la quantité apportée par la vitamine.

Tableau III. — L'azote vitaminique n'est pas entièrement minéralisé dans les conditions de l'expérience. La dégradation de cet azote est variable selon la vitamine :

1° l'acide nicotinique subit une attaque rapide et sa destruction n'augmente que légèrement avec la dose introduite et le temps d'incubation;

2° l'acide paraaminobenzoïque au contraire est dégradé lentement;

3° la nitrification du mélange confirme la dégradation séparée de ces deux molécules.

TABLEAU I.

Augmentation de l'azote nitrique en milligrammes par kilogramme de terre sèche dans (*).

Jours d'incubation.	Nitrification normale.	Avec acide nicotinique.	Avec acide PAB.	Avec acide nicotinique + acide PAB.
3	9,9	32,5	12,2	12,7
7	9,9	47,9	28,1	63,3
14	23,7	66,1	29,2	86,9
21	34,7	82,0	57,8	97,4
28	29,6	86,9	64,4	120,0
35	30,3	105,6	77,1	139,2
47	35,3	123,2	96,9	186,5

(*) La teneur initiale en azote nitrique est de 6 mg/kg de terre sèche.

TABLEAU II.

Jours d'incubation.	N apporte par acide nicotinique.	N apporte par acide PAB.	N apporte par acide nicotinique + acide PAB.	N nitrifié en plus de la nitrification normale du fait de l'apport de acide nicotinique.	N nitrifié … acide PAB.	N nitrifié … acide nicotinique + acide PAB.
3	35,7	36,0	69,3	22,6	2,3	2,8
7	48,4	39,7	87,1	38,0	18,2	53,4
14	56,8	43,8	102,0	42,4	5,5	63,2
21	71,2	55,4	108,0	47,3	23,1	62,7
28	92,0	62,2	137,2	57,3	34,8	90,4
35	93,4	67,8	147,0	75,3	46,8	108,9
47	109,8	85,6	195,0	87,9	61,6	151,2

TABLEAU III.

Vitesse de minéralisation de l'azote vitaminique.

$$\left(\frac{\text{N vitaminique minéralisé}}{\text{N vitaminique apporté}} \times 100.\right)$$

Jours d'incubation.	Acide nicotinique.	Acide para-aminobenzoïque.	Acide nicotinique + Acide para-aminobenzoïque.
3	63	6	4
7	78	45	61
14	74	12	61
21	66	41	58
28	62	56	65
35	80	68	74
47	80	71	77

Conclusion. — Ces faits mettent en évidence la minéralisation de l'azote de l'acide nicotinique et de l'acide paraaminobenzoïque dans le sol. Cette dégradation aboutit au stade nitrates, ceci permet à ces molécules complexes, normalement présentes dans le sol, de s'intégrer au cycle de l'azote et de ne pas rester inertes au sein de la matière humique du sol.

(1) *Physiol. Plant.*, 8, 1955, p. 136.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le déterminisme hormonal de l'évolution cyclique de la glande salivaire parotide chez la Taupe mâle.* Note de M. **René Godet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons montré récemment l'existence d'une évolution cyclique des tubules sécréteurs de la glande salivaire parotide chez la Taupe, dans les deux sexes (1). Nous possédons d'autre part de larges informations concernant les variations annuelles des glandes endocrines; celles qui se rapportent aux testicules et aux surrénales ont déjà fait l'objet de notes (2), (3). Il est donc possible de rechercher quels sont les facteurs endocriniens déterminant l'évolution cyclique de la parotide. Cette tentative est d'autant plus intéressante, qu'en raison des similitudes de structures, nous pouvons utilement rapprocher nos observations de celles qui ont été faites sur la glande sous-maxillaire de Souris.

L'existence d'un dimorphisme sexuel au niveau des tubules parotidiens, mis en évidence par la comparaison globale de Taupes mâles et femelles capturées à des périodes identiques, indique que l'hormone mâle joue un rôle important. Elle développe la taille du tubule, la hauteur de l'épithélium, le volume nucléaire, déterminant finalement l'activité sécrétoire.

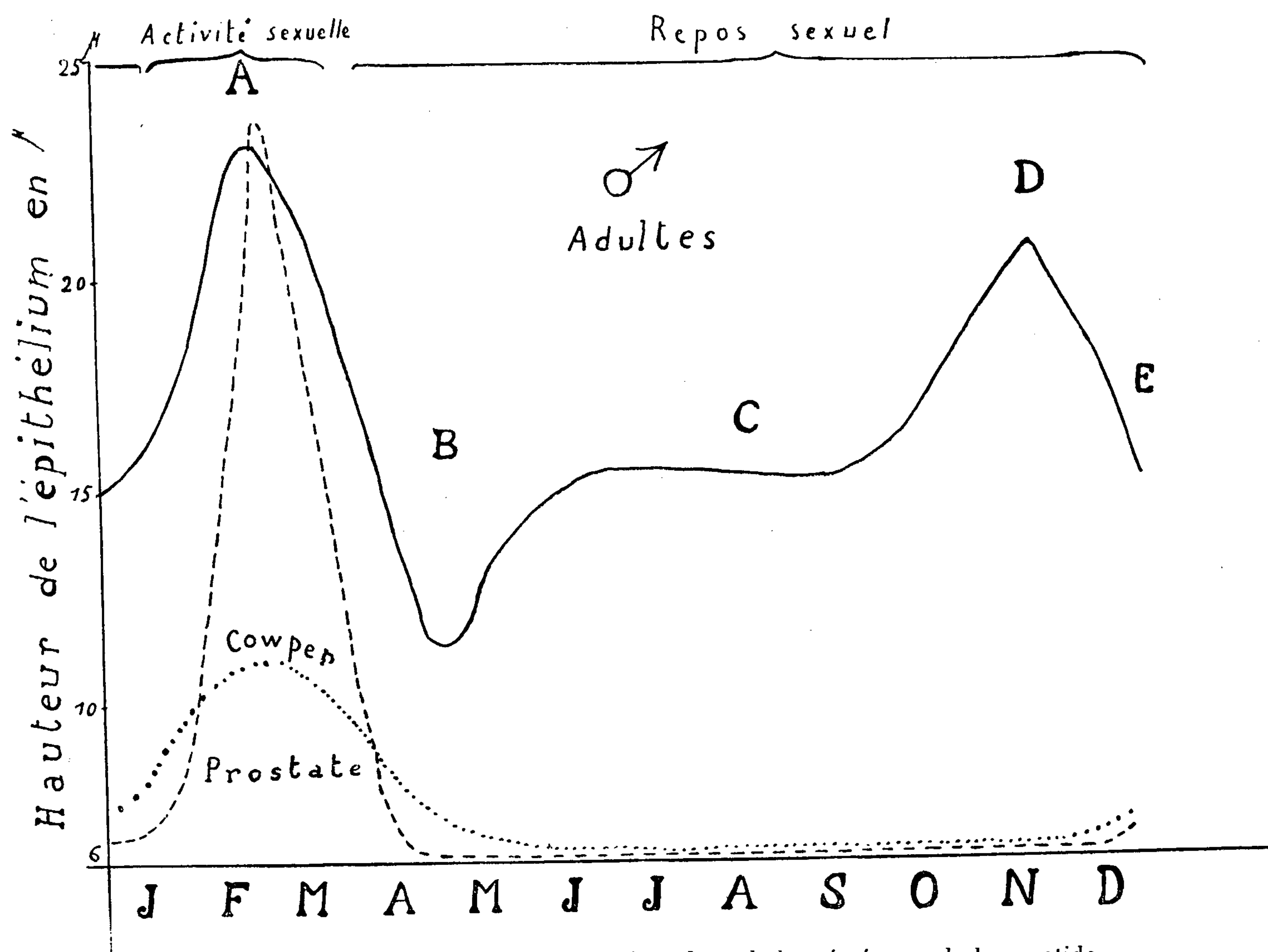
Mais n'y a-t-il que ce facteur en cause ? L'involution estivale si complète des tractus génitaux chez la Taupe facilite l'examen de ce problème (se reporter au graphique). Comparons l'évolution de la hauteur de l'épithélium des tubules avec celle des glandes annexées aux voies génitales (prostate, glande de Cowper, réservoir spermatique fixé à la queue de l'épididyme) dont le *développement est assuré par l'action hormonale du testicule.* Une première étape (A-B), montre un *parallélisme* relativement étroit. Mais le palier C et la pointe D s'observent en période de complète involution des annexes glandulaires. Une *dissociation* semblable est obtenue par la comparaison de la parotide avec le développement des canaux génitaux proprement dits (diamètre de l'épididyme, du canal déférent et hauteur de leurs épithéliums respectifs).

Ce phénomène est plus évident encore, si au lieu d'observer des moyennes

comme nous venons de le faire, nous examinons séparément quelques individus.

Nos	Date.	Poids prostate (mg).	Poids glande de Cowper (mg).	Hauteur épithél. tubules parotide (µ).
131.........	27 février	1125	151	23
133.........	5 mars	459	144	18
72.........	16 juin	11	13	13
95.........	22 novembre	3	9	20

L'évolution des glandes annexes et celle des parotides sont sensiblement parallèles pour les Taupes nos 72, 131, 133 (zone A et B). La dissociation est au contraire, évidente pour le n° 95, dont les annexes sont complètement involuées tandis que l'épithélium tubulaire est très élevé (zone D).



En plein trait : évolution de l'épithélium des tubules sécréteurs de la parotide.
En tirets : évolution pondérale de la prostate.
En pointillé : évolution pondérale des glandes de Cowper.
(L'échelle des ordonnées, n'est valable que pour l'épithélium).
En abscisses : les mois.

Quel est le facteur relayant l'hormone testiculaire ? La surrénale dont les sécrétions androgènes sont connues devait attirer notre attention. Résumons les observations faites pendant la période en cause [3] : accroissement du rapport Corticale/Médullaire avec *crise nette* en octobre-novembre, augmentation du nombre de cellules claires en lipidogenèse dans la zone fasciculée externe, diminution correspondante des cellules sombres, enrichissement de la réticulée d'allure comsumptive en pigments ocres.

Ainsi, à la stimulation de l'épithélium des tubules, observée en C et surtout en D, correspond une hypertrophie de la corticale. Est-ce là simple coïncidence ? Quelle est la zone en cause ? Des recherches nouvelles devront en décider.

Rappelons simplement, que chez la Souris mâle castrée, on assiste d'abord à l'involution des tubules de la glande sous-maxillaire, puis à une stimulation nouvelle qui trouverait sa raison dans l'activité des surrénales prenant le relai après l'enlèvement des testicules [4].

En conclusion, l'hypothèse la plus plausible, est que les tubules sécréteurs de la parotide sont stimulés par le testicule et par la surrénale. Cette dernière peut agir seulement comme un relai correspondant à la période de repos sexuel ou également combiner son action à celle du testicule lors de l'activité sexuelle. La comparaison avec les faits connus donne la préférence au rôle simple de relai.

En résumé, l'évolution des tubules de la parotide ne peut admettre l'action unique des hormones testiculaires, il paraît hautement probable que des substances issues du cortex surrénal prennent le relai lors de l'involution sexuelle périodique.

(1) *C. R. Soc. Biol.* (à paraître).
(2) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 82, p. 26-109.
(3) *C. R. Soc. Biol.* (à paraître).
(4) J. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1743-1747.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le travail du cœur à la suite d'une profonde hypothermie.* Note de MM. **Jean Giaja** et **Jevto Radulović**, présentée par M. Paul Portier.

Le Rat refroidi à 15° environ est maintenu 1 à 3 h en profonde hypothermie, puis ranimé par réchauffement. Dès retour à sa température initiale, on constate, après ouverture du thorax, que le cœur bat plus longtemps que chez le Rat témoin et qu'il apparaît dans de meilleures conditions fonctionnelles de résistance à l'anoxie.

Les homéothermes peuvent être ranimés après avoir été profondément refroidis. Le Rat a été particulièrement étudié à ce sujet. Après plusieurs

heures de vie léthargique très ralentie, avec une température corporelle à environ 15° C, le Rat se rétablit complètement par réchauffement externe et survit sans troubles apparents. Par conséquent, dans ces limites de profondeur et de durée, l'hypothermie ne produit ni troubles fonctionnels ni lésions organiques compromettant la vie. Mais il n'en découle pas que les organes n'ont subi aucune souffrance, dont ils se seraient rétablis promptement par retour aux conditions normales de leur milieu thermique. Guidés par cette idée, nous avons étudié le fonctionnement du cœur du Rat immédiatement après la ranimation d'une profonde hypothermie, comparativement avec le cœur du Rat placé dans les mêmes conditions, mais n'ayant pas été soumis à l'épreuve de refroidissement.

Les rats ont été refroidis par la méthode de confinement (hypoxie-hypercapnique) jusqu'à 15° C de température corporelle. Après avoir été maintenus de 1 à 3 h dans cet état d'hypothermie, on les réchauffait lentement en les plaçant à une température ambiante suffisamment élevée pour qu'ils puissent par leurs propres moyens récupérer leur niveau normal de température. Dès que cela était obtenu on supprimait les mouvements respiratoires par piqûre du bulbe et l'on ouvrait le thorax. En faisant la même chose avec un Rat témoin, on était dans la possibilité d'apprécier les suites de l'hypothermie sur le comportement du cœur dans l'anoxie produite par arrêt de la ventilation pulmonaire.

Dans ces conditions on a obtenu les valeurs suivantes de la durée du fonctionnement des diverses parties du cœur, à partir du moment de l'ouverture du thorax, valeurs moyennes de dix expériences, avec le même nombre de témoins :

	Témoins.	Hypothermisés.
Ventricules	6 mn	25 mn
Oreillettes	8	26
Sinus veineux	21	74

Comme on le voit, le cœur des rats hypothermisés est par toutes ses parties bien plus résistant dans les mêmes conditions que ne l'est le cœur des sujets n'ayant pas subi l'épreuve de profond refroidissement. Il est bien entendu que lors de ces mesures les sujets hypothermisés avaient leur température au même niveau normal que les témoins. Par conséquent, les différences constatées ne peuvent être que la conséquence de l'hypothermie.

Toujours par rapport à des témoins, le cœur dans les conditions précédentes accusa chez les sujets revenus d'une profonde hypothermie une supériorité également au point de vue de la fréquence, de l'amplitude et de la force des contractions, ainsi que de l'excitabilité du myocarde (effets chronotrope, inotrope et bathmotrope positifs). Il en est de même

au point de vue de la résistance à la fatigue du myocarde, appréciée par l'apparition de l'arythmie, de l'affaiblissement des contractions et de réactions tétaniques aux excitations. Somme toute, le cœur des rats revenant d'une profonde hypothermie apparaît dans de meilleures conditions fonctionnelles, dans la résistance à l'anoxie, qu'avant l'incursion dans le domaine de la vie léthargique ralentie. Nous notons ce fait sans tenter pour le moment d'en donner une explication. Nous remarquerons toutefois qu'il ne s'agit pas d'une adaptation à l'hypoxie employée dans la méthode de refroidissement, car en induisant l'hypothermie de même profondeur par le seul froid extérieur, on constate le même phénomène, quoique moins prononcé. D'autre part, en produisant de l'asphyxie sans hypothermie, celle-ci étant empêchée d'apparaître par une température ambiante suffisamment élevée, on ne constate pas d'effets consécutifs notables sur le cœur comme à la suite de l'hypothermie.

Comme hypothèse de travail on pourrait supposer que la profonde hypothermie est un repos à la fois fonctionnel et énergétique. Ainsi pour le cœur du Rat, la fréquence de ses battements qui est normalement de 500 par minute n'est plus que de 50 dans l'hypothermie à 15°; la pression artérielle est abaissée dans le même rapport, la consommation d'oxygène également. La régénération du glycogène cardiaque dans l'hypothermie (1) est également un signe de repos métabolique. On a constaté (2) que la fréquence cardiaque est plus grande au cours du retour de l'hypothermie qu'à l'aller, à une même température corporelle. Pour l'intestin isolé du Chien on a constaté également une plus grande activité lorsqu'il était prélevé dans l'hypothermie par rapport à l'état normal (3). Bref, il se pourrait que la profonde hypothermie d'une durée limitée, imposant à l'organisme homéotherme un repos métabolique et énergétique qu'il ne connaît pas sa vie durant, fût un repos également dans le sens physiologique, c'est-à-dire un repos réparateur, à l'instar de celui des hibernants, de la plupart des poïkilothermes et végétaux, repos obligatoire dans le cycle de leur vie.

(1) V. Pavlović, *C. R. Soc. biol.* (sous presse).
(2) E. F. Adolph et J. Richmond, *J. Appl. Physiol.*, 8, 1955, p. 48.
(3) T. Montini, O. Rossi et U. Dacha, *Archivio Maragliano*, 10, 1955, p. 421.

PHYSIOLOGIE. — *Facteurs endocriniens de l'absorption intestinale de l'eau et du chlorure de sodium.* Note de MM. **Vincent Donnet** et **Léon Garnier**, présentée par M. Léon Binet.

Chez le Chien éveillé et parfaitement conditionné, la perfusion d'une solution convenable de ClNa à débit constant dans une anse de Thiry-Vella

est accompagnée d'un tableau d'absorption intestinale dont les paramètres, relativement constants dans les « conditions normales », sont modifiés, notamment par certaines perturbations hormonales. Le rein et l'anse fistulisée réagissent d'une manière globalement semblable à ces perturbations.

Onze chiens pourvus d'une fistule juxtaduodénale de Thiry-Vella d'environ 50 cm de long ont été entraînés à occuper spontanément et à maintenir sans contrainte la position de Pavlov au cours d'expériences de perfusion à débit constant de l'anse intestinale isolée. Le liquide de perfusion, maintenu à 37° et constitué par des solutions de ClNa de diverses concentrations est poussé par fractions de 50 cm^3 à raison de 20 cm^3/mn toutes les 10 mn. Par différence entre le volume et la concentration de la solution expérimentale et les paramètres correspondants de la solution résiduelle, on détermine après 5 à 10 mesures les taux moyens globaux d'absorption de la solution et du ClNa. Des essais semblables, dans des conditions aussi stables que possible, sont réitérés sur chaque animal pendant une ou plusieurs semaines au rythme de deux à trois expériences par semaine pour servir de base à la détermination statistique des taux d'absorption entérique d'un animal donné dans des circonstances définies. La faible amplitude de l'écart-type ($\pm$ 1,5 % pour le taux d'absorption de la solution) dans les conditions normales autorise des comparaisons entre les taux dits « d'étalonnage » et ceux qui résultent de diverses perturbations. La mise au point de la technique expérimentale exige l'étude préalable du rôle de diverses variables : phénomènes psychiques, phénomènes digestifs, pression osmotique des solutions de perfusion. On établit ensuite le rôle des glandes endocrines classiquement impliquées dans les mouvements de l'eau et des sels (neurhypophyse, thyroïde, ovaires, surrénales) par le moyen des méthodes complémentaires de la surcharge hormonale (injection d'extraits) et de la carence expérimentale (ablation de la glande correspondante).

Dans une deuxième série expérimentale on détermine les modifications de la motilité intestinale (activité de segmentation-péristaltisme), consécutives à l'introduction des facteurs précédemment étudiés puis dans une autre étape on examine l'incidence hématologique de ces perturbations (variations de la densité du sang total, du plasma, de l'hématocrite et de la pression osmotique du plasma). La dernière opération consiste à raccorder aussi exactement que possible les informations recueillies sur les divers plans expérimentaux. On en déduit les conclusions suivantes :

1° Lorsqu'on utilise des solutions de perfusion à diverses concentrations, celles qui contiennent moins de 1 ‰ ou plus de 16 ‰ de ClNa donnent naissance à des résultats irréguliers, difficilement comparables entre eux. Les solutions à 5 ou 6 ‰ sont le plus rapidement absorbées tandis que celles

qui ont une concentration de 6 à 8 ‰ ne subissent aucune modification sensible de cette concentration lors de leur perfusion.

2° Au cours de la digestion le taux d'absorption de la solution s'accroît d'une manière très marquée (de 11 à 17 % suivant les solutions utilisées). Dans le même temps le taux d'absorption du ClNa demeure inchangé.

3° Les injections d'extraits post-hypophysaires (25 mU à 10 U), sont accompagnées d'un accroissement du taux d'absorption de la solution et du ClNa (+ 10 %). Simultanément l'hématocrite révèle une hémodilution tandis que l'entérogramme accuse une inhibition quasi totale de l'activité de segmentation.

La section du tractus supra-optico-hypophysaire détermine le phénomène inverse du précédent quant à la solution (diminution de 7 % du taux d'absorption, concomitante du déclenchement de la polyurie) cependant que le ClNa est absorbé en proportion plus élevée (+ 40 %) et que l'hémodilution s'accentue.

4° L'injection de thyroxine produit des modifications variables du taux d'absorption de la solution mais une diminution accentuée (— 40 %) de la résorption du ClNa. Simultanément on note une hémodilution. L'ablation de la glande thyroïde ou le traitement par des antithyroïdiens de synthèse provoquent une diminution stable de 6 à 8 % du taux d'absorption de la solution, une importante diminution de l'absorption du ClNa (—18%) et une hémoconcentration marquée (— 10 %).

5° L'injection d'hormones sexuelles femelles associées est accompagnée d'une augmentation du taux d'absorption de la solution (+ 33 % sur un animal) et d'une hémoconcentration (+ 9 %). L'œstradiol seul donne des résultats difficiles à interpréter. La gestation produit des modifications semblables aux précédentes mais plus marquées sauf en ce qui concerne le milieu intérieur où se révèle une hémodilution (— 6 %).

6° L'injection de minéralo-corticoïdes (D. O. C. A.) sur l'animal soumis à un régime alimentaire normal ne révèle aucune modification des paramètres étudiés; en régime déchloruré, par contre, l'injection de D. O. C. A. fait apparaître une augmentation des taux d'absorption de la solution (+ 5 %) et du ClNa.

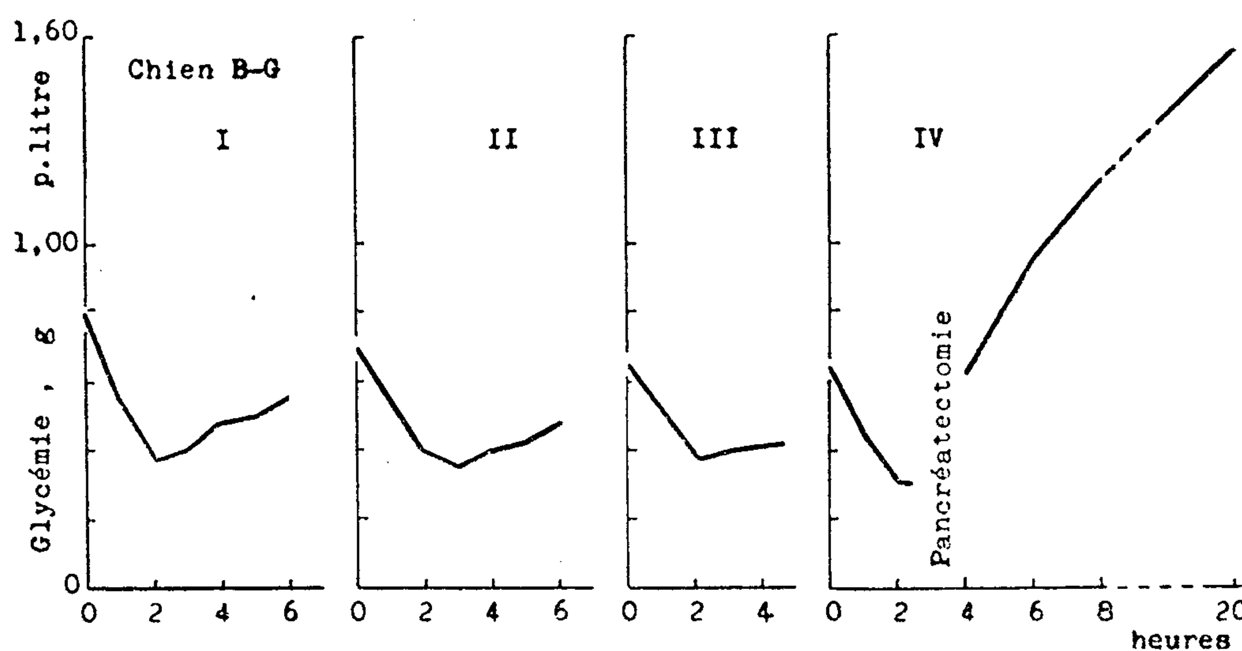
7° Au cours des phénomènes de thermorégulation physique, les taux d'absorption de la solution et du ClNa augmentent d'une manière significative sur l'animal éthyroïdé seulement.

PHYSIOLOGIE APPLIQUÉE. — *Origine intra-pancréatique de l'action hypoglycémiante et anti-diabétique du para-aminobenzène-sulfamido-isopropylthiodiazol.* Note (*) de MM. **Auguste Loubatières, Pierre Bouyard, Christian Fruteau de Laclos** et **Antoine Sassine**, transmise par M. Léon Binet.

Nous rassemblons dans la présente Note les arguments tirés d'une expérimentation récente réalisée chez le Chien qui plaident en faveur de l'origine intra-pancréatique de l'action hypoglycémiante et anti-diabétique du para-aminobenzène-sulfamido-isopropylthiodiazol (PASIT).

1° Si, chez le Chien normal, en hypoglycémie provoquée par le PASIT, on extirpe le pancréas, le diabète sucré apparaît dans les délais normaux malgré la persistance de l'administration du sulfamidé. La présence du tissu pancréatique est donc nécessaire à la manifestation de l'action hypoglycémiante du PASIT chez l'animal normal.

2° Chez le Chien présentant un diabète méta-alloxanique et soumis au sulfamidé à doses suffisantes pour faire disparaître les symptômes diabétiques, la pancréatectomie totale est suivie sans délai de l'apparition du diabète sucré malgré la continuation du traitement sulfamidé.



Effets sur la glycémie de l'administration intraveineuse de *p*-aminobenzène-sulfamido-isopropylthiodiazol (0,20 g/kg) chez le même Chien éveillé : après surrénalectomie (I); après thyroïdectomie, parathyroïdectomie et gonadectomie (II); hypophysectomie totale (III). La partie IV montre l'interruption brutale de la courbe d'hypoglycémie post-sulfamidée par la pancréatectomie totale.

3° Chez le Chien guéri de son diabète méta-alloxanique par l'administration de PASIT (cette guérison paraissant stable), la pancréatectomie déclenche le diabète et interrompt l'équilibre glycémique réalisé par le sulfamidé. Ces expériences montrent que les modifications qui ont déterminé la disparition ou la guérison des symptômes diabétiques ont leur siège dans le pancréas.

4° Les surrénales, la thyroïde, les parathyroïdes, les gonades (mâles ou femelles), l'hypophyse ne paraissent pas directement impliquées dans le

déclenchement de l'hypoglycémie aiguë provoquée par le PASIT comme le montre cette expérience « synthétique » : Un Chien robuste a subi les quatre temps opératoires suivants : 1° surrénalectomie bilatérale; 2° ablation de la thyroïde, des parathyroïdes et des testicules; 3° hypophysectomie totale; 4° pancréatectomie. Entre chaque intervention, l'animal étant éveillé, nous avons étudié les effets d'une dose-test de PASIT (0,20 g/kg/i. v.) sur le taux de la glycémie. L'animal est resté en bon état jusqu'à la fin de l'expérience. Il est mort en crise tétanique parathyréoprive. Comme le montre la figure 1, la surrénalectomie, — la thyroïdectomie, la parathyroïdectomie et la gonadectomie — puis l'hypophysectomie n'empêchent pas la production de l'hypoglycémie post-sulfamidée. Seule la pancréatectomie a interrompu la courbe d'hypoglycémie post-sulfamidée et a déterminé l'apparition d'une hyperglycémie nette et d'une légère glycosurie.

5° L'action hypoglycémiante du PASIT se manifeste chez le Chien chloralosé hypophysectomisé, bivagotomisé, à carotides primitives liées et privé de tous les centres nerveux (y compris les centres diencéphaliques) situés en avant des tubercules quadrijumeaux postérieurs, ceux-ci étant également détruits. Le complexe diencéphalo-hypophysaire ne paraît donc pas intervenir dans la manifestation de cette action.

Ces faits, joints à ceux décrits antérieurement, plaident en faveur de l'origine intra-pancréatique de l'action hypoglycémiante et antidiabétique du PASIT. Il est de plus en plus vraisemblable que, dans ces actions, les cellules béta des îlots de Langerhans sont particulièrement impliquées, ce qui confirme la conception émise dès 1944 par A. Loubatières.

(*) Séance du 4 avril 1956.

CYTOLOGIE. — *Sur la structure et le type d'innervation de l'électroplaque d'un Mormyre,* Gnathonemus senegalensis elongatus. Note de M. **Thomas Szabo**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Parmi les différents organes électriques, celui des Mormyridés suscite encore beaucoup d'intérêt à cause des controverses qui ressortent des travaux antérieurs [G. Fritsch (1), J. Ogneff (2), H. Schlichter (3)] et des incertitudes qui subsistent au sujet de leur structure microscopique. La cause de ces controverses et de ces incertitudes est vraisemblablement à chercher, d'une part, dans la grande hétérogénéité de cette famille, d'autre part, dans les insuffisances des techniques de cette époque. En examinant, à l'aide des techniques modernes, l'organe d'un Mormyre, *Gnathonemus senegalensis elongatus*, nous avons pu en préciser certains

aspects, et surtout rectifier une conception fausse, couramment admise, du mode d'innervation de ses électroplaques.

Les quatre organes sont placés dans la queue, comme chez tous les Mormyres, entre les nageoires caudale et dorsale. Chaque organe est constitué par une rangée de lames perpendiculaires au plan de symétrie du Poisson. Ces lames sont des parallélépipèdes de tissu gélatineux enfermés dans un sac collagène épais. La différence de transparence de ces deux milieux donne à l'organe son aspect lamelleux.

L'électroplaque proprement dite, qui occupe le milieu de chaque lame, peut être considérée comme formée de trois couches (*fig.* 1) : antérieure (E_a), postérieure (E_p), moyenne (E_m). Les deux premières sont constituées d'un plasma riche en noyaux ou électroplasme; elles se réunissent à leur extrémité en enfermant la couche moyenne, constituée elle-même de faisceaux myofibrillaires striés, rappelant le tissu d'origine de l'organe.

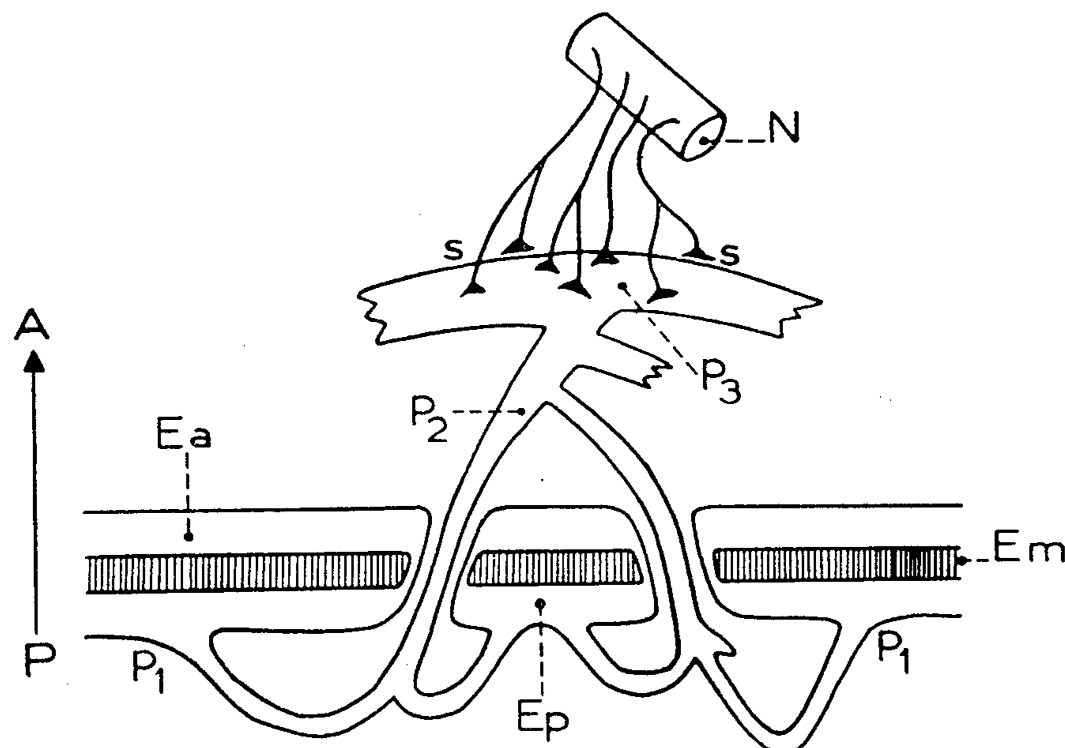


Fig. 1. — Nouveau schéma de l'électroplaque du Mormyre montrant ses trois couches, antérieure (E_a), moyenne (E_m), postérieure (E_p), et le système des formations anastomosées perforantes (p_1, p_2, p_3). s, zone synaptique. Flèche : direction antéro-postérieure.

La couche postérieure est revêtue de papilles dont plusieurs fusionnent pour donner des formations allongées qui, en se recourbant, percent en différents points les trois couches de l'électroplaque. Ensuite, plusieurs de ces formations se réunissent en se dirigeant vers la partie médiane pour confluer dans un renflement terminal commun (*fig.* 1, p_3). Ce renflement se trouve situé juste au voisinage du tronc nerveux qui longe l'organe sur sa face interne.

Les anciens auteurs considéraient tout ce système de formations anastomosées perforantes comme des fibres nerveuses composées, émanant des fibres du nerf électrique, les synapses étant vues comme situées à l'attache des papilles, sur la face postérieure de l'électroplaque. Nous avons constaté

au contraire que ces formations, que nous nommerons « pédicules », sont en continuité avec l'électroplasme de la couche postérieure, dont elles ont la structure et ne représentent qu'une expansion. Nous n'avons pu déceler aucune trace de tissu nerveux dans ce système ramifié, partout limité par une même membrane se continuant dans l'électrolemme limitant la face postérieure. C'est en réalité au niveau du renflement p_3 situé du côté antérieur et dont nous avons parlé plus haut, que se trouve la jonction nerf-électroplaque. Le tronc nerveux qui arrive au niveau de la partie

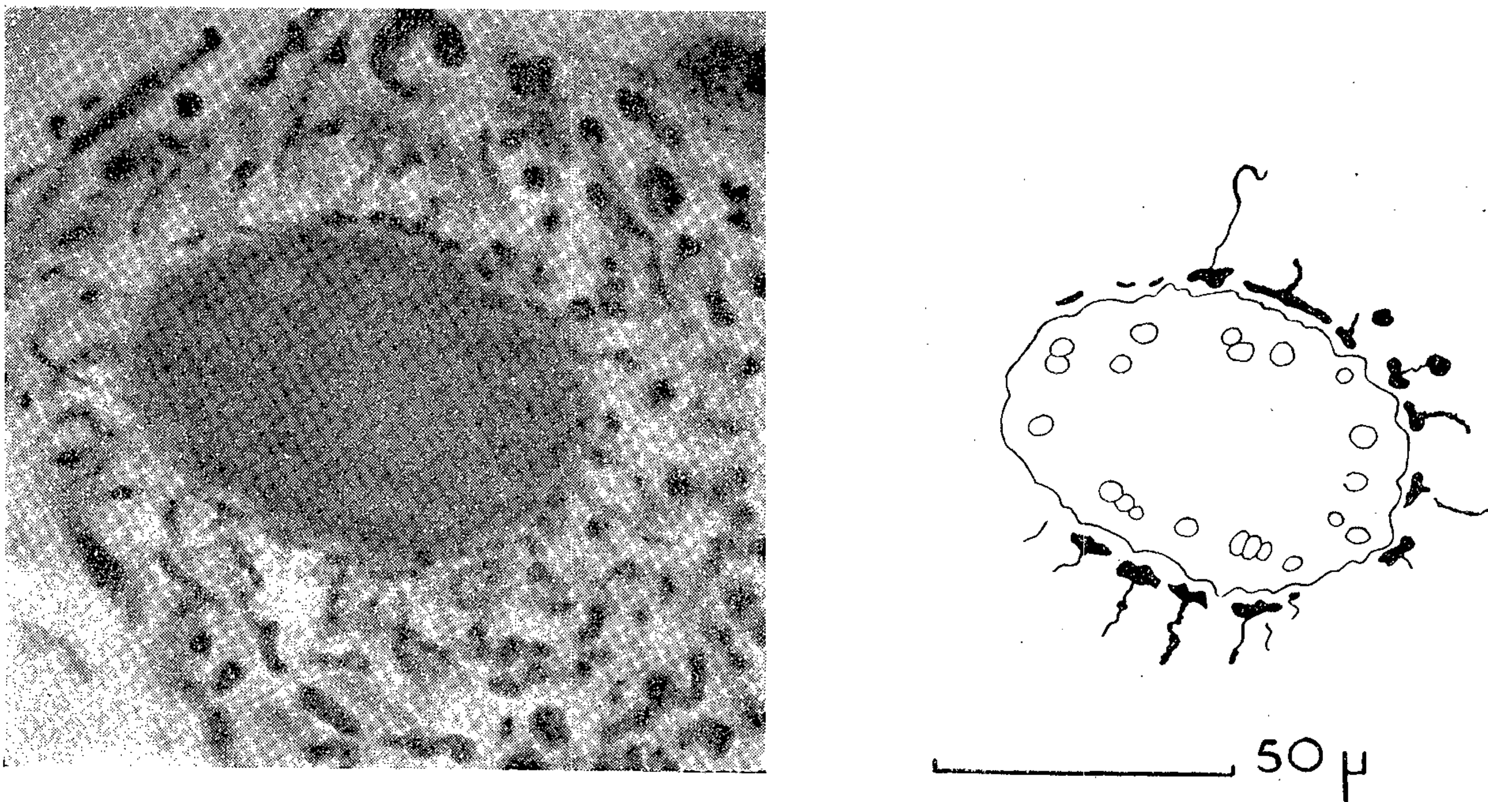


Fig. 2. — Coupe transversale à travers le renflement terminal de l'électroplaque (zone synaptique). Les pieds terminaux sont bien visibles à la limite de l'électrolemme; les rapports entre l'électrolemme et les terminaisons nerveuses sont donnés dans le schéma. Imprégnation argentique de Reumont.

médiane de l'organe émet au niveau de chaque lame une masse de fibres myélinisées qui pénètrent du côté de la face antérieure de l'électroplaque (du moins chez cette espèce de Mormyre). Après s'être ramifiées, les fibres se terminent sur l'électrolemme de la formation renflée, avec laquelle elles entrent en contact par un élargissement de la fibre (pied terminal) (*fig.* 2). Aucun filament nerveux ne pénètre dans l'électroplaque même.

On sait que, selon la règle de Pacini, la face innervée d'une électroplaque devient négative au cours de l'activité. Chez les Mormyres, d'après la direction du courant dans l'organe, on a établi que ce sont les faces postérieures qui deviennent négatives; cela, à première vue, semble contraire à la règle, puisque chez cette espèce tout au moins, les terminaisons nerveuses sont situées en avant de l'électroplaque. En réalité, on voit, d'après notre schéma, que l'exception n'est qu'apparente puisque la face postérieure, en émettant des prolongements qui s'infléchissent et traversent l'électroplaque, vient au devant, pour ainsi dire, du contingent de fibres nerveuses qui lui est destiné.

Selon des descriptions antérieures, il existe d'autres espèces de Mormyre, dont l'électroplaque n'est pas perforée par le pédicule; mais dans ce cas, le pédicule, avec sa jonction nerveuse, est placé sur le côté postérieur. Cette dernière forme et ce type d'innervation de l'électroplaque rappellent tout à fait ceux du Malaptérure. Bien que les électroplaques soient morphologiquement comparables chez les deux poissons, au point de vue fonctionnel elles ne le sont pas; en effet, la règle de Pacini est maintenue dans le premier cas, tandis que le Malaptérure reste la seule exception bien connue à cette règle.

(1) *Sitzungsber. d. k. Preuss. Akad. d. Wiss.*, Berlin, 1891, p. 941.
(2) *Zeitschr. f. wiss. Zool.*, 64, 1898, p. 565.
(3) *Zeitschr. f. wiss. Zool.*, 84, 1906, p. 479.

CYTOLOGIE. — *L'ultrastructure des mitochondries des spermatocytes de l'Escargot* Helix pomatia *L.* Note de M. **Jean André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Contrairement à ce qui a été affirmé, les mitochondries des spermatocytes de l'Escargot possèdent la structure fine classique. Toutefois, leurs lamelles internes présentent la particularité d'être de disposition longitudinale. Elles forment des septa dans la matrix et semblent bien être continues avec le feuillet interne de la membrane externe.

L'ultrastructure des mitochondries de nombreux tissus, pour la plupart somatiques, a déjà été décrite, et un schéma d'ensemble peut se dégager des travaux de Palade (1), (2), de Sjöstrand et coll. (3), (4) et de nombreux autres chercheurs. Dans cet ensemble, la structure en quatre cylindres emboîtés coaxialement, décrite par Beams et Tahmisian (5) pour les mitochondries des éléments génitaux mâles d'*Helix aspersa* Müll., apparaissait comme une exception assez étonnante. L'étude qui suit reprend cette question en la restreignant aux spermatocytes, les mitochondries subissant, dans la suite de la spermatogenèse, des bouleversements importants de leur structure.

Forme, dimension, répartition. — Les mitochondries des spermatocytes d'*H. pomatia* sont de courts bâtonnets arrondis aux extrémités. Leur longueur varie de 1 à 2 μ, leur diamètre de 0,3 à 0,4 μ. Elles sont réparties au hasard dans le cytoplasme, sans orientation privilégiée. Dans une même coupe, on peut donc en observer des sections sous les angles les plus divers (*fig.* 1). L'examen d'un grand nombre de coupes permet de reconstituer dans l'espace les éléments constitutifs de leur structure fine selon le schéma suivant.

La membrane externe. — Elle est du type habituel : deux feuillets sombres, continus et parallèles, séparés par un espace plus clair. Son épaisseur est voisine de celles mesurées par Sjöstrand ([3]), ([4]) et Rhodin ([6]).

La matrix. — Elle est homogène sous le pouvoir de résolution obtenu dans cette étude. Dans les exemplaires convenablement fixés, son contreste est nettement supérieur à celui du cytoplasme environnant contrairement à ce qui a été noté pour des spermatocytes de Vertébrés ([1]). Elle contient des granulations arrondies, tout comme certaines mitochondries déjà décrites ([1]), ([3]), ([6]). La taille de ces granules ne dépasse pas 400 Å ; leur nombre est toujours faible.

Les lamelles internes. — Leur structure (deux feuillets osmiophiles séparés par un espace clair) et leur épaisseur sont conformes aux résultats des études antérieures. Elles sont relativement proches les unes des autres, l'espace entre les plans médians de deux lamelles voisines étant au plus de trois fois l'épaisseur de l'une d'elles. Leur nombre, toujours faible, est voisin de six. Il ne semble pas dépasser sept. Mais c'est dans leur disposition que réside la particularité la plus remarquable des mitochondries en question. Contrairement à la règle générale, elles s'étendent selon la longueur de l'organite, parallèlement à son grand axe. De plus, elles rejoignent la membrane périphérique par la totalité de leur pourtour, car aucune section n'en montre s'arrêtant librement dans la matrix. Ce sont donc des cloisons complètes divisant le volume mitochondrial en une série de tranches successives, parallèles et équidistantes, n'ayant apparemment entre elles pas de communication directe. Cette interprétation est confirmée par le fait que, dans des cellules mal fixées, on peut observer très fréquemment l'hydratation de la matrix dans un ou plusieurs compartiments, devenus alors clairs et épais, tandis que les autres ont gardé un aspect normal. On ne peut donc appliquer à ce type de mitochondrie la notion de canal central défendue par Palade. Par contre, certaines images fournies par des fragments médiocrement fixés d'ovotestis de *Limax cellarius* d'Arg. apportent un ferme appui à la conception de cet auteur en ce qui concerne les relations des lamelles internes avec la membrane externe. Sur ces images (*fig.* 2 et 3), où une hydratation de la matrix a augmenté le contraste entre cette dernière et les membranes, on peut observer la continuité entre le feuillet interne de la membrane externe et les lits osmiophiles des lamelles internes. Au point de raccordement des deux feuillets d'une même lamelle avec la paroi mitochondriale, cette paroi ne présente plus que son lit osmiophile le plus extérieur, l'autre s'étant soulevé pour donner la lamelle interne. Ainsi, dans la mesure où ce raccordement n'est pas un artefact de fixation, il y aurait bien dépendance entre les lamelles internes et la paroi, conformément à l'opinion

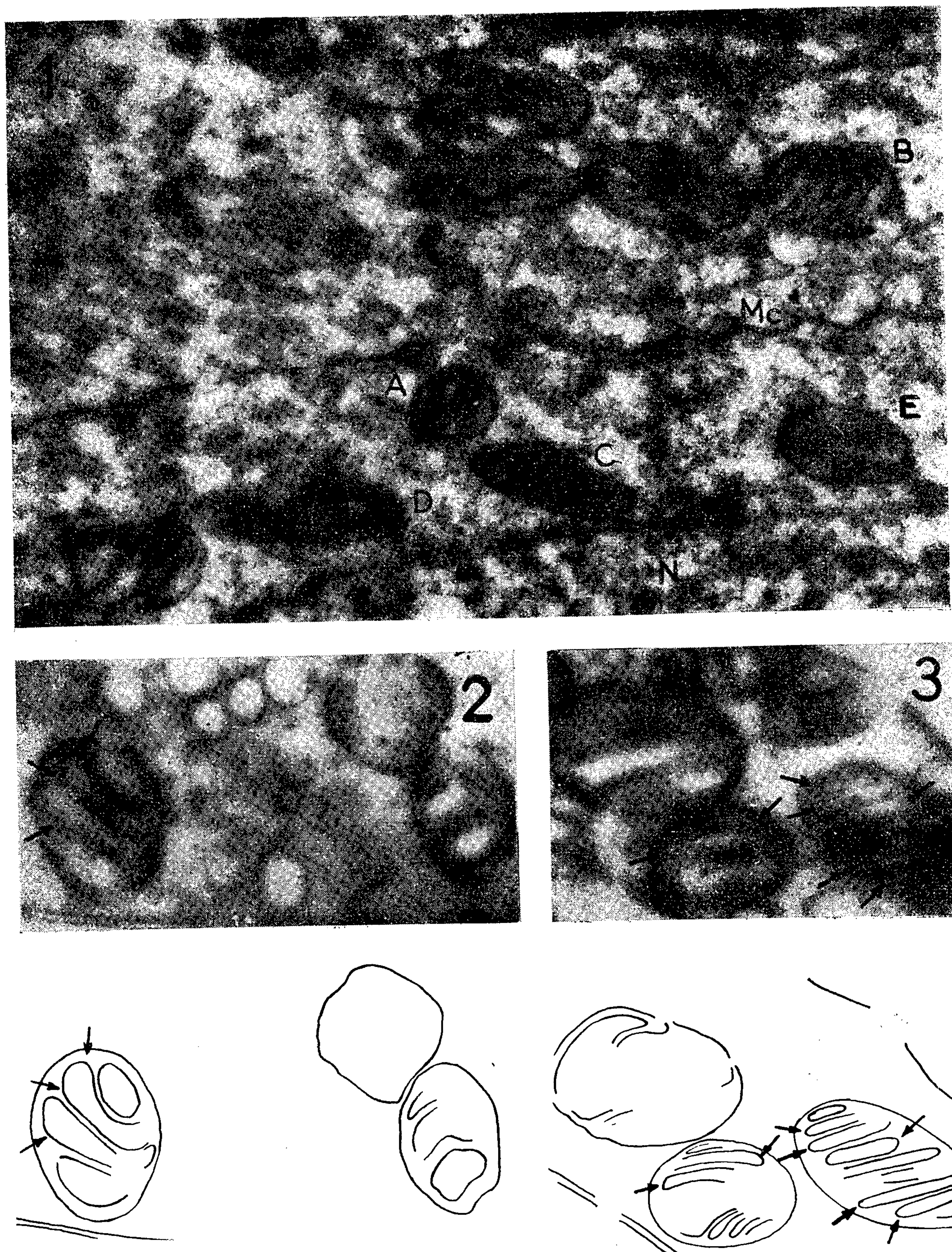


Fig. 1. — Portion de deux spermatocytes d'*H. pomatia*.
N, noyau; Mc, membrane cellulaire.

Orientation des sections des mitochondries : 1° Perpendiculaires au grand axe : A (proche d'une extrémité), B (dans la partie médiane). 2° Parallèles au grand axe : C (perpendiculaire aux septa), D (tangentielle, parallèle aux septa), E (presque parallèle aux septa). 3° Obliques sur le grand axe : toutes les autres. Gross. : 41 000.

Fig. 2 et 3. — Portions de spermatocytes de *L. cellarius*.

Les flèches indiquent les endroits où le raccordement des septa avec la membrane périphérique est le plus visible. Gross. : 35 000 et 30 000.

Fixation selon Palade. Microscope électronique Trüb-Taüber Km4.

de Palade. Toutefois, la notion de « crête mitochondriale » qu'il propose serait, dans ce cas précis, insuffisante : on aurait affaire à de véritables septa tronçonnant la matrix en compartiments indépendants.

La mitochondrie apparaîtrait dès lors comme un ensemble de « sacs » aplatis enfermés dans une même enveloppe. L'accollement des parois, simples, de deux sacs voisins, donnerait une lamelle double, tandis que leur contenu serait la matrix.

(1) *Anat. Rec.*, 114, 1952, p. 427.
(2) *J. Hist. Cyt.*, 1, 1953, p. 188.
(3) Sjöstrand et Rhodin, *Exp. Cell Res.*, 4, 1953, p. 426.
(4) Sjöstrand et Hanzon, *Exp. Cell Res.*, 7, 1954, p. 393.
(5) *Exp. Cell Res.*, 6, 1954, p. 87.
(6) *Correlation of ultrastructural organisation in tubule cells*, Stockholm, 1954.

ZOOLOGIE. — *Évolution de l'œil médian d'*Artemia salina *Leach* (*Crustacé branchiopode phyllopode*) *au cours de ses stades post-embryonnaires.* Note de M. **Raymond Vaissière**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'évolution de l'œil médian larvaire d'*Artemia salina* Leach, peut être suivie par la méthode des coupes histologiques.

Pour la comprendre il nous faut rappeler brièvement la structure de l'œil chez l'adulte.

Description de l'œil de l'adulte. — *Artemia salina* Leach possède un œil médian fronto-ventral et une paire d'yeux composés latéraux.

L'œil médian est du type nauplien. Il est constitué par trois ocelles sub-égaux ovoïdes, juxtaposés. L'un est impair médian, les deux autres latéro-dorsaux. Il est relié à un ganglion impair, situé entre les deux ganglions cérébroïdes, par un nerf optique composé de trois faisceaux de fibres nerveuses. Chaque ocelle comprend un massif de cellules rétiniennes cristallines, enchâssé dans une coupe de cellules pigmentaires.

Chaque cellule rétinienne contient dans sa région supérieure, c'est-à-dire opposée à la région pigmentaire de l'ocelle, un noyau volumineux. Le cytoplasme est granuleux, surtout autour du noyau, où il contient des corpuscules sphérulaires fuchsinophiles qui sont les phaosomes. Au fond de la cellule se trouve un corps interne (plaque basale), composé essentiellement de substances lipidiques (colorables par le noir soudan, bleu BZL, etc.) dont la surface en contact avec le cytoplasme est finement frangée alors que la région profonde, vitreuse, ne présente aucune structure visible.

Une fibre nerveuse arrive par la face supérieure de chaque élément rétinien. Elle se sépare de son névrilemme. Les neurofibrilles pénètrent

dans la cellule, s'y étalent, se ramifient, strient le cytoplasme. Certains se terminent par un granule aux environs du noyau, mais la plupart s'épaississent entre les franges du corps interne, et se prolcngent à l'intérieur de celui-ci par un filament très fin terminé par un granule vésiculeux.

Les cellules pigmentaires sont remplies par de très nombreux grains de mélanines brunes presque noires, qui masquent le cytoplasme.

Entre la couche pigmentaire et le massif rétinien, se trouve une fine couche de lamelles, dont le plus grand nombre provient du névrilemme qui s'est séparé des fibres nerveuses.

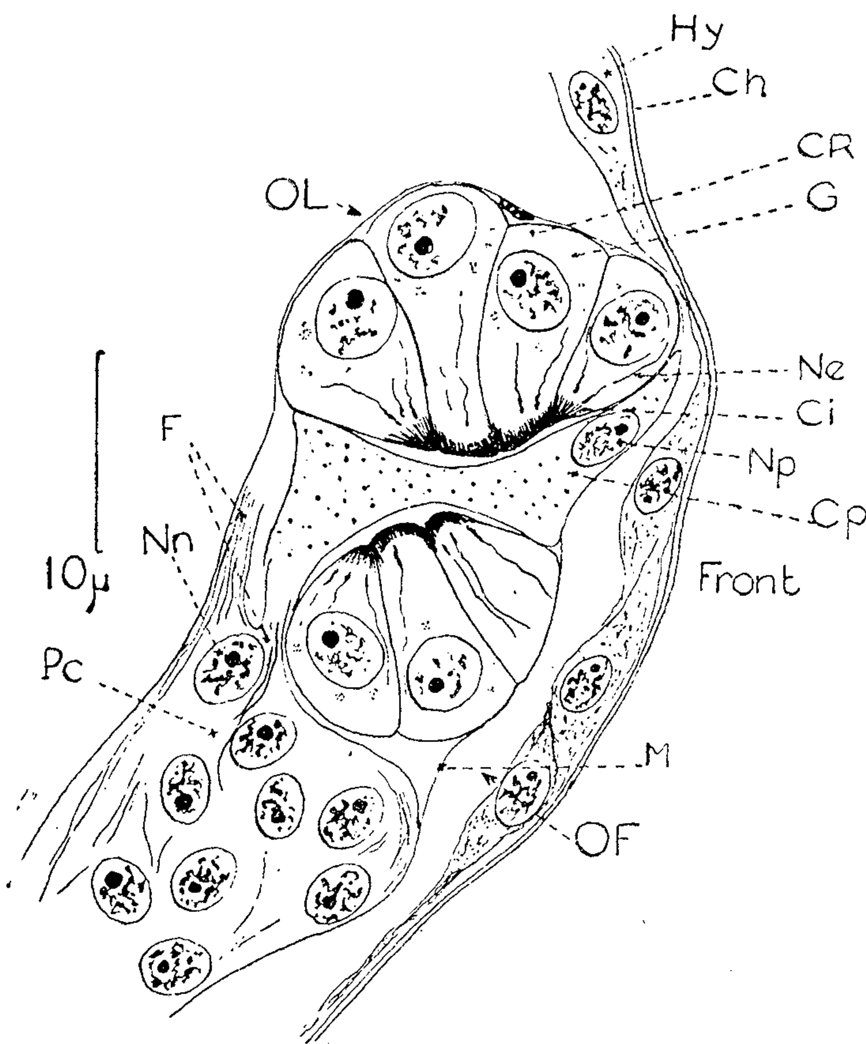
Description de l'œil larvaire. — A l'éclosion du premier nauplius, l'œil médian est formé. Il se trouve à l'extrémité d'une plaque nerveuse impaire, située entre les deux ganglions cérébroïdes. Il n'est pas séparé du massif nerveux et l'ocelle médian est appliqué contre l'hypoderme frontal bien différencié. A ce stade, le cytoplasme des cellules rétiniennes est hyalin. Il contient cependant quelques granules fuchsinophiles très fins qui sont les précurseurs des phaosomes. Le corps interne de chaque élément rétinien se présente sous la forme d'une très fine plaquette basale éosinophile. Les neurofibrilles sont peu nombreuses (deux ou trois). Elles traversent le cytoplasme et se terminent contre le corps interne par un petit granule. Les cellules pigmentaires contiennent surtout des caroténoïdes et quelques grains épars de mélanines oranges.

Pendant les deuxième, troisième et quatrième stades métanaupliens, l'œil se détache de la plaque commissurale, laquelle peut être alors considérée comme un véritable ganglion optique impair. Il faut signaler en outre, qu'après cette séparation, la gaine membraneuse du ganglion se continue autour des ocelles et forme pour chacun une petite logette. Le nerf optique entre l'œil et le ganglion devient apparent et s'allonge; l'hypoderme frontal donne naissance à une membrane qui recouvre l'hémisphère inférieur de l'ocelle médian et s'insère tout le long de l'équateur de celui-ci. En même temps, le cytoplasme des cellules rétiniennes devient plus granuleux et plus colorable. Les sphérules fuchsinophiles (phaosomes) apparaissent. Les neurofibrilles se sont multipliées et se sont ramifiées. La portion inférieure de la cellule sécrète activement des substances lipidiques qui s'accumulent et forment autour de la portion terminale des neurofibrilles à la surface du corps interne, des franges caractéristiques. Pendant cette même période, les cellules pigmentaires se chargent de mélanines. Celles-ci marron d'abord, puis brunes, deviennent brun sombre. Leurs grains envahissent le cytoplasme et le masquent. A ce stade, il devient impossible de caractériser par des moyens simples (lugol, acides minéraux) les caroténoïdes qui pourraient encore subsister.

Après le quatrième métanauplius, l'œil se complète sans se modifier sensiblement.

Résumé et conclusion générale. — Ainsi nous assistons, entre le premier et le quatrième stade larvaire, à un certain nombre de transformations de l'œil médian d'*Artemia salina*.

— D'une part nous avons des transformations d'ordre physio-cytologiques. En effet l'élaboration des mélanines se fait progressivement. Les possibilités de synthèse de celles-ci semblent plus importantes chez les larves des deuxième, troisième et quatrième stades, tandis que les caro-



Coupe longitudinale de la région oculaire d'un métanauplius 2 d'*Artemia salina* Leach.

Ch, chitine; *Ci*, corps interne; *Cp*, coupe pigmentaire; *CR*, cellule rétinienne; *F*, fibre nerveuse; *G*, granulations fuchsinophiles; *Hy*, hypoderme; *M*, membrane; *Ne*, neurofibrilles; *Nn*, noyau du centre nerveux; *Np*, noyau pigmentaire; *OF*, ocelle fronto-ventral; *OL*, ocelle latéral; *Pc*, plaque commissurale.

ténoïdes tendent à disparaître. Les cellules rétiniennes paraissent sécréter leurs éléments cytoplasmiques. L'épaisseur des corps internes, semble en rapport étroit avec le nombre de neurofibrilles. Enfin on doit remarquer l'analogie entre la formation des corps internes et celle des rhabdomères des cellules rétiniennes d'ommatidies.

— D'autre part nous assistons à des transformations d'ordre topographique. L'œil se sépare de la plaque commissurale nerveuse qui devient un ganglion optique. Cette séparation progressive, le fait que les enveloppes ocellaires proviennent de la membrane du ganglion optique, nous laissent supposer que cet œil n'a pas pour origine une prolifération du tissu hypodermique, mais un bourgeon trilobé antérieur de la plaque commissurale,

donc une origine ectodermique nerveuse. Cette hypothèse serait confirmée par la position de l'œil médian chez certains Crustacés Copépodes, en particulier les *Copilia* mâles où il n'est pas séparé du cerveau.

La plaque nerveuse impaire remarquée pour la première fois par Grobben en 1879 chez *Moïna*, a été retrouvée chez de nombreux Crustacés, et sa formation parfaitement suivie par D. D. Pedaschenko chez *Lernea branchialis*, Copépode parasite lernoeide [1]. On peut donc l'admettre comme un caractère général aux crustacés. Nous pouvons alors comprendre la présence et la valeur du ganglion optique que nous avons observé chez les *Sapphirinidæ*, les *Centropagidæ*, les *Pontellidæ* [2] et chez les *Caligidæ*.

[1] *Trav. Soc. Imp. Nat. Saint-Petersbourg*, **26**, (4), n° 7, 1898.
[2] *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 345.

ZOOLOGIE. — *Sur l'éclosion des larves des Éphéméroptères.*
Note de M. **Charles Degrange**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Étude du mécanisme de l'éclosion chez 14 espèces d'Éphémères. La sortie de la larve est précédée de la déglutition du liquide amniotique. Elle met en jeu un « *ruptor ovi* » signalé pour la première fois, et s'accompagne d'absorption d'eau en relation avec le rejet de la cuticule embryonnaire.

Le mécanisme de l'éclosion des larves des Éphéméroptères ne semble pas avoir été décrit avec précision, les auteurs se bornant à signaler que le chorion se fend longitudinalement au moment de la sortie de la larve et que celle-ci s'échappe en peu de temps.

Heymons [1] signale qu'il n'a pu observer d'appareil de rupture de la membrane de l'œuf chez les espèces qu'il a étudiées : *Ephemera vulgata* L. et *Cænis grisea* Pict. (= *macrura* Steph.) et van Emden [2], [3] passant en revue les différents « *ruptor ovi* » connus chez les Arthropodes en confirme l'absence chez les Éphémères.

Un matériel favorable nous a permis de constater au contraire la présence, chez toutes les espèces d'Éphémères que nous avons examinées, d'un « *ruptor ovi* » impair, médian et frontal, dépendance de la cuticule embryonnaire.

Chez *Bætis pumilus* (Burm.), dont l'œuf a été choisi en raison de la transparence du chorion, les yeux et les ocelles se pigmentent au cours des 24 h qui précèdent l'éclosion. Au-dessous de l'ocelle médian le « *ruptor ovi* » se présente sous forme d'un épaississement chitineux pointu reposant sur une base à quatre prolongements. Dans le même temps apparaissent des mouvements de déglutition qui se manifestent notamment par des dépressions périodiques de la région occipitale, dans la zone où s'insèrent les muscles pharyngiens. La larve absorbe alors le liquide amniotique, devient de plus en plus active et lors de mouvements d'extension la pointe du « *ruptor ovi* » se dispose perpendiculairement au chorion.

Bientôt se produit une perforation qui intéresse à la fois ce dernier et la membrane vitelline qui est persistante. Par la fente, seule la tête fait brusquement saillie : la larve restant encore enfermée dans la mince cuticule embryonnaire qui enserre étroitement et indépendamment chaque appendice, formant une véritable « peau prélarvaire ».

De nouveaux mouvements de déglutition se produisent : la larve absorbe de l'eau qui, gonflant le corps de l'animal, provoque la rupture de l'enveloppe cuticulaire dans la région occipitale. Tête et thorax se libèrent de cette membrane en provoquant l'agrandissement de la fente du chorion d'un pôle de l'œuf à l'autre. Les appendices thoraciques se dégagent ensuite puis l'Insecte prenant appui sur ses pattes libère enfin ses cerques et s'échappe; sa taille s'est considérablement accrue et toutes les soies de son corps sont maintenant redressées. La cuticule embryonnaire portant le « *ruptor ovi* » est abandonnée avec les dépouilles. L'éclosion de la larve a duré de 4 mn à 4 mn 1/2.

Nous avons observé un processus analogue lors de l'éclosion des espèces suivantes :

— Famille des Ephemeridae : *Ephemera danica* Müll. et *E. glaucops* Pict. — La larve abandonne la cuticule embryonnaire comme précédemment, avant de traverser la couche gélatineuse qui recouvre la ponte. Le « *ruptor ovi* » porte une rangée d'épines de taille croissante d'avant en arrière.

— Famille des Ecdyonuridae : *Epeorus assimilis* Etn., *Ecdyonurus forcipula* (Koll), *Heptagenia lateralis* (Curt.) et *Rhithrogena semicolorata* (Curt.). — Le « *ruptor ovi* » repose sur une base en forme de croix.

— Famille des Siphlonuridae : *Siphlonurus æstivalis* Etn. et *S. lacustris* Etn. — L'éclosion a lieu comme dans le genre *Ephemera* : la larve, après s'être débarrassée de la peau prélarvaire, doit franchir la masse fibrillaire qui réunit les œufs. La partie basale du « *ruptor ovi* » est en forme de T.

— Famille des Baetida : *Baetis pumilus* (Burm.), *Cloeon simile* Etn. et *Centroptilum luteolum* (Müll.). — La base du « *ruptor ovi* » présente quatre prolongements, deux latéraux et deux antérieurs.

— Famille des Leptophlebiidae : *Leptophlebia vespertina* (L.). — Le « *ruptor ovi* » est formé par une lame triangulaire à crête denticulée.

— Famille des Caenidae : *Cænis mœsta* Bengtss. — Le « *ruptor ovi* » repose sur deux prolongements latéraux obliques et six prolongements plus petits perpendiculaires à son axe.

On remarquera que les « *ruptor ovi* » présentent des différences morphologiques d'une famille à l'autre. D'après van Emden ([3]) de tels « *ruptor ovi* » représentent chez les Insectes qui les possèdent un caractère palingénétique. Il n'est donc pas surprenant de les rencontrer chez les Éphémères.

Le mécanisme de sortie des larves d'Éphémères, par la déglutition préliminaire du liquide amniotique, rappelle ce qui a été observé chez de nombreux Insectes [Sikes et Wigglesworth ([4])] et plus particulièrement chez les Insectes à larves aquatiques où l'éclosion s'accompagne d'une

absorption d'eau pour amener la rupture de la cuticule embryonnaire [Wigglesworth (5)].

(1) *Abhdl. Akad. Wiss.*, Berlin, 1896, p. 26.
(2) *Z. Wiss. Zool.*, **126**, 1925, p. 622-654.
(3) *Proc. Roy. Ent. Soc. Lond.*, A, **21**, 1946, p. 89-97.
(4) *Quart. J. Micr. Sci.*, **74**, 1931, p. 165-192.
(5) *Principles of Insect Physiology*, London, 5e édit., 1953, p. 17.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les relations entre le passage des acides aminés à travers la paroi cellulaire de* Neurospora crassa *en présence de calcium et de strontium dans le milieu de culture.* Note de M. **Georges Castel**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans une précédente Note (1), M. Didier Bertrand et moi-même avons montré que le calcium était indispensable en tant qu'oligo-élément à la croissance de *Neurospora crassa.* Seul de tous les métaux essayés, le strontium peut partiellement remplacer le calcium.

J'ai fait une nouvelle série d'expériences en modifiant la température et la durée de culture, ce qui m'a permis d'observer que la souche dite « sauvage A » cultivée pendant trois jours à 28° C au lieu de huit jours à 22° C comme précédemment sur un milieu que nous avons décrit ailleurs (1), fournit 45 mg de thalle (poids sec) pour 20 ml de milieu de culture en présence de calcium à la dose de 2 mg/l alors que l'on obtient seulement 17 mg de thalle (poids sec) si l'on remplace le calcium par le même poids de strontium. Cette différence de poids laisse supposer que le calcium et le strontium interviennent dans le mécanisme cellulaire.

La présente Note rend compte des observations qui ont été faites en ce qui concerne les acides aminés libres des milieux et des thalles. La chromatographie sur papier selon la méthode de N. Pfenig (2) permet de constater qu'un milieu de culture contenant du strontium et sur lequel le champignon a poussé pendant trois jours est quantitativement beaucoup plus riche en acides aminés libres qu'un milieu similaire contenant du calcium au lieu de strontium. Ceci est particulièrement vrai pour les acides aminés suivants : acide glutamique, thréonine, alanine et valine, dont on peut dire qu'ils sont présents en quantités au moins quatre fois supérieures dans le cas d'un milieu contenant du strontium au lieu de calcium.

Inversement, je n'ai pu déceler, par chromatographie, la présence de cystéine dans le cas d'un milieu avec strontium; si elle existe, il y en a moins de 0,64 μg/ml de milieu.

D'autre part, cette cystéine est parfaitement mise en évidence dans le cas d'un milieu avec calcium, la quantité présente étant, dans ce cas, de l'ordre de 3 μg/ml de milieu.

La chromatographie des acides aminés libres des thalles correspondant aux milieux de culture ne montre pas de différences notables dans le contenu en acides aminés libres des cellules, que celles-ci soient cultivées sur milieu contenant du calcium ou du strontium. On retrouve en particulier dans les deux cas la cystéine et, en quantités sensiblement égales, l'acide glutamique, la thréonine, l'alanine et la valine.

Ces résultats permettent de penser que les ions métalliques et en particulier le calcium et le strontium jouent un rôle déterminant dans le passage des acides aminés à travers la paroi cellulaire. Ils montrent que, dans le cas du strontium, cette paroi laisse passer beaucoup plus facilement certains acides aminés, exception faite pour la cystéine dont le comportement unique mérite d'être noté.

Enfin, les expériences décrites ci-dessus offrent un exemple frappant des modifications importantes que peut apporter le remplacement du calcium par le strontium dans le mécanisme cellulaire. La déperdition d'acides aminés par diffusion à l'extérieur de la cellule dans le cas des cultures en présence de strontium, peut expliquer, en partie du moins, la perte de poids du thalle correspondant.

En conclusion : *a*. Le rôle des ions calcium et strontium a été mis en évidence dans la perméabilité de la cellule aux acides aminés.

b. Le strontium favorise le passage de certains acides aminés de l'intérieur à l'extérieur de la cellule.

c. Seule la cystéine se comporte différemment des autres acides aminés en ce qu'elle ne passe pas dans le milieu de culture en présence de strontium, alors qu'elle diffuse lorsque le strontium est remplacé par le calcium.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1546.
(2) *Die Naturwissenschaften*, 41, 1954, 62-63.

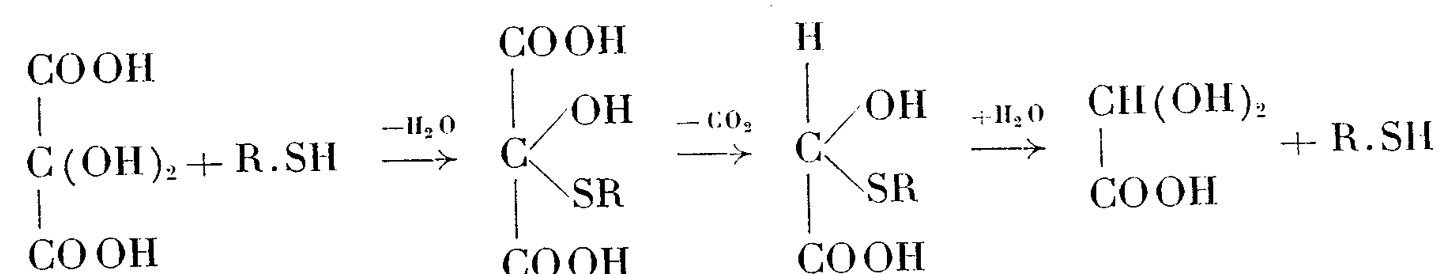
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la décarboxylation de l'acide mésoxalique. Propriétés décarboxylantes comparées de la levure, du glutathion, de la cystéine et de l'acide thiomalique*. Note de M. **Yves Guitton** et Mme **Geneviève Brunel-Capelle**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude comparée de la décarboxylation de l'acide mésoxalique par la levure et certains composés thiols fait ressortir le comportement particulier de la cystéine. L'acide glyoxylique engendré réagit secondairement avec l'amino-acide et joue le rôle d'inhibiteur de compétition.

Au cours de recherches antérieures, l'un de nous [1] a montré que l'acide

mésoxalique est décarboxylé par voie biologique avec formation d'acide glyoxylique et d'anhydride carbonique; la réalisation du processus est intimement liée à la présence de groupes thiols et elle exige que le carbonyle du cétoacide soit libre.

L'importance de l'intervention du radical —SH dans la réaction, pour laquelle le schéma ci-dessous a été suggéré, ressort de la mise en évidence des propriétés décarboxylantes présentées par des composés thiols de faible poids moléculaire : glutathion, cystéine, acides thiomalique et thioglycolique, dimercaptopropanol, etc.



Dans cette Note, nous nous proposons de comparer les conditions d'action de la levure, du glutathion, de la cystéine et de l'acide thiomalique. De ces trois derniers composés, seul l'acide thiomalique n'est pas une substance biologique, nous l'avons retenu en tant que dérivé thiol ne renfermant pas le groupe amino.

La décarboxylation de l'acide mésoxalique appréciée, à la température de 38°, par la mesure manométrique de l'anhydride carbonique dégagé conduit aux résultats suivants :

— La levure et les composés thiols précités ne scindent la molécule du cétoacide que dans la zone acide des pH (pH 1,0 à 5,0). C'est seulement dans le cas de la levure que l'on observe un étalement assez marqué de l'optimum en même temps qu'un déplacement vers la zone alcaline (pH optimum : 3,0 à 3,8 pour la levure, 2,2 pour le glutathion, 2,5 pour la cystéine, 2,2 pour l'acide thiomalique).

— La concentration en substrat a une influence considérable sur la vitesse du processus. La vitesse limite de décarboxylation est pratiquement atteinte pour une teneur en acide mésoxalique de M/50 dans le cas de la levure (10 mg de préparation de levure par centimètre cube) et de M/7,5 pour les dérivés thiols à la concentration de M/100. Dans ces conditions, la cystéine se comporte comme le thiol soluble le plus actif. Son activité décarboxylante (4,7 mmol d'acide mésoxalique décarboxylé par litre et par heure) est deux fois plus importante que celle de l'acide thiomalique et huit fois plus que celle du glutathion.

— Aux conditions optimales, la vitesse de la décarboxylation provoquée par la levure, le glutathion et l'acide thiomalique est constante. Ce n'est pas le cas avec la cystéine : les volumes d'anhydride carbonique dégagés

en des temps égaux ne sont pas identiques, la vitesse de la réaction augmente puis diminue avec le temps. Par ailleurs, au pH optimum, après un même temps d'action, il n'y a correspondance stoechiométrique entre l'anhydride carbonique dégagé et l'acide glyoxylique dosé que pour les trois premiers catalyseurs; avec la cystéine, on constate un déficit important en acide glyoxylique. Ce déficit trouve son origine dans une interaction entre l'aminoacide et l'acide glyoxylique engendré. Il se forme un composé qui, dans les conditions du dosage, ne peut libérer l'acide glyoxylique combiné. Par analogie avec ce que l'on sait sur les réactions entre aldéhydes et thiols, nous pensons que la fraction qui échappe au dosage présente la structure d'une thiazolidine (I) et que seul peut être apprécié l'acide glyoxylique existant à l'état de semimercaptal (II).



La formation d'une thiazolidine permet encore de comprendre la diminution de la vitesse de la réaction en fonction du temps puisque de la cystéine se trouve soustraite du milieu réactionnel.

Il ressort de cette étude que la configuration moléculaire des catalyseurs joue un rôle important dans le processus de décarboxylation. La cystéine qui possède un groupe amino libre au voisinage du groupe —SH, est le seul qui puisse donner naissance à des réactions secondaires allant jusqu'à la formation d'une thiazolidine. Ce n'est le cas, ni pour l'acide thiomalique qui ne renferme pas de groupe NH_2, ni pour le glutathion dont le groupe amino du reste cystéinyle est engagé dans une liaison peptidique avec le radical glutamyle; ces deux composés thiols peuvent tout au plus donner un semimercaptal. Enfin, la préparation de levure, qui n'intervient que par ses thiols protéines, se comporte comme le glutathion.

(1) G. Brunel-Capelle, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Paris, 1955.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme du carbone dans la chimioautotrophie. Mode d'incorporation de l'anhydride carbonique.* Note de MM. **Jean-Paul Aubert**, **Gérard Milhaud** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Étudiant l'assimilation du $C^{14}O_2$ par des cellules intactes de *Thiobacillus denitrificans*, nous avons établi que l'acide 3-phosphoglycérique est le premier intermédiaire stable formé dans l'autotrophie et qu'il est accompagné de sédoheptulose-phosphate et de ribulose-diphosphate, ce qui suggère un mécanisme d'incorporation du CO_2 semblable à celui de la photosynthèse.

Les premières étapes de l'assimilation du carbone par les bactéries chimioautotrophes n'ont jamais été étudiées. On a décrit seulement des préparations enzymatiques de divers microorganismes capables de fixer le CO_2 sur le pyruvate, l'α-cétoglutarate et les pentoses-phosphates pour donner respectivement le malate, l'isocitrate ([1]) et l'acide 3-phosphoglycérique ([2]), ([3]).

Seule l'utilisation de bactéries intactes permet de caractériser les premiers intermédiaires formés dans des conditions physiologiques.

TECHNIQUES. — La souche de *Thiobacillus denitrificans* est cultivée en anaérobiose à 30° C en milieu minéral contenant du thiosulfate et du nitrate comme source énergétique et du carbonate comme aliment carboné. Après 48 h d'incubation les bactéries sont centrifugées puis remises en suspension dans du milieu de culture neuf en présence de $C^{14}O_3Na_2$.

Le $C^{14}O_3Na_2$ a une radioactivité spécifique de 20 mC/mM.

Après un temps variable d'incubation, les bactéries sont traitées à l'alcool dilué bouillant et l'extrait est chromatographié sur papier à deux dimensions dans le système de solvants : phénol saturé d'eau et N butanol-acide propionique-eau (2 — 1 — 1,4). Après radioautographie, les taches radioactives sont éluées et comptées sur plaques avec un compteur Geiger (1 μC = 150 000 coups/mn).

Résultats. — 1° *Conditions d'assimilation du* CO_2. — Nous avons comparé le taux d'incorporation du $C^{14}O_2$ selon que le milieu contient ou non du thiosulfate et du nitrate. Lorsqu'on ajoute à 2 ml de milieu complet contenant 0,7 mg de bactéries 20 μC de carbonate, on retrouve dans l'extrait alcoolique : 27 000 coups/mn après 1 mn d'incubation, 100 000 après 5 mn et 450 000 après 20 mn. En l'absence de thiosulfate et de nitrate on ne retrouve que 300 coups/mn dans chaque cas.

Ceci montre la nécessité du couplage énergétique pour l'assimilation du CO_2 et exclut dans nos expériences toute possibilité de fixation du CO_2 indépendante du phénomène d'autotrophie.

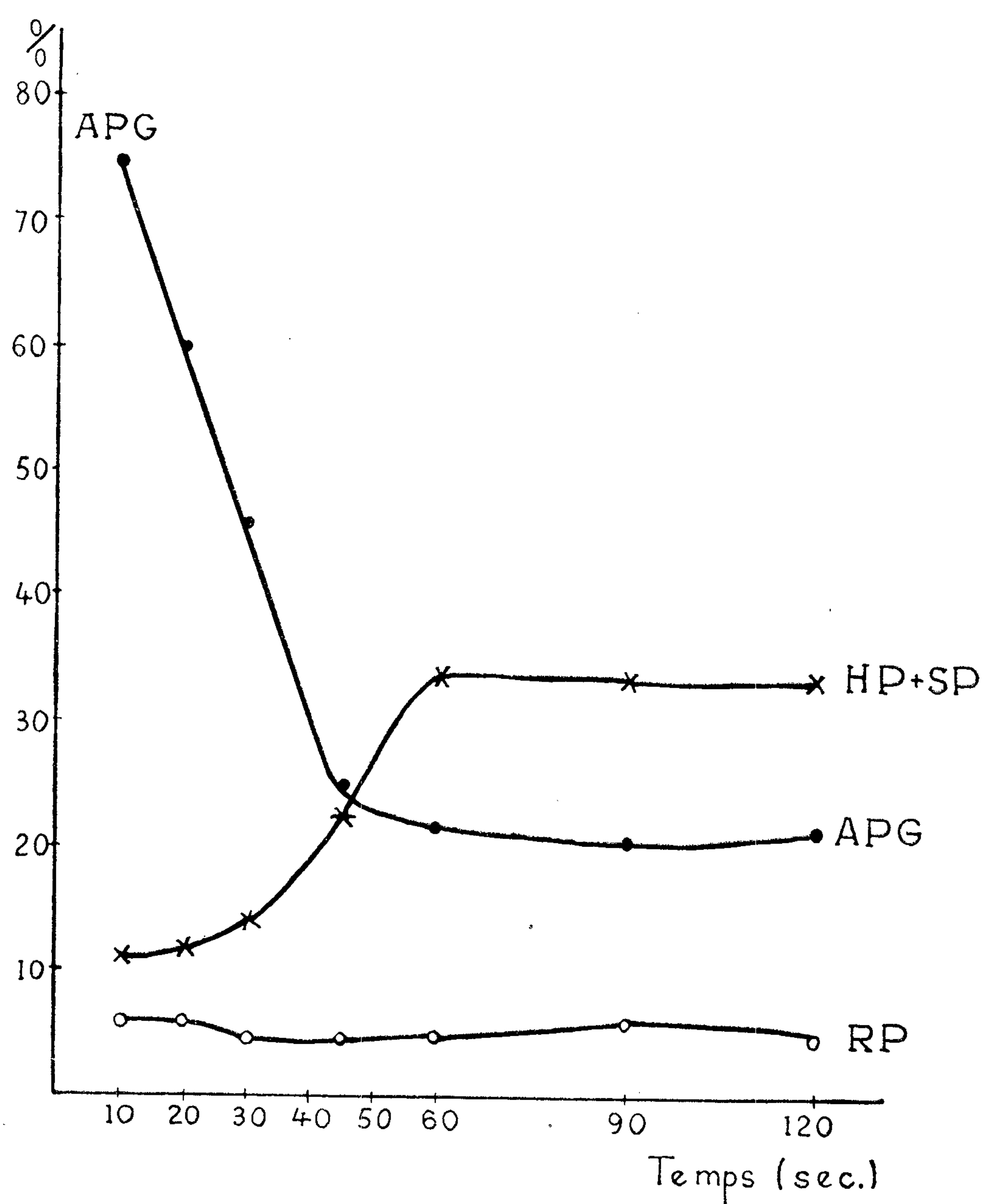
2° *Identification des composés formés.* — Après 5 mn d'exposition au $C^{14}O_2$ nous avons identifié 20 composés contenant des quantités importantes de radioactivité. Parmi les corps phosphorylés qui nous intéressent ici, mentionnons : le ribulose-diphosphate, l'uridine-diphosphate-glucose-galactose, le glucose-6-phosphate, le fructose-6-phosphate, le sédo-heptulose-phosphate, et l'acide 3-phosphoglycérique.

3° *Cinétique de l'incorporation du* CO_2. — Après 10 s d'incubation, la radioactivité est répartie dans 4 taches correspondant à l'acide 3-phosphoglycérique (75 % de la radioactivité de l'extrait), aux hexoses-phosphates et au sédoheptulose-phosphate (11 %), au ribulose-diphosphate (6 %) et à l'acide aspartique (8 %).

L'analyse cinétique permet dans des conditions définies d'établir la relation liant dans le temps des corps d'une même famille biochimique. Si l'on trace

pour les différents intermédiaires les courbes représentant l'incorporation relative de la radioactivité en fonction du temps, l'allure des courbes permet de définir le composé précurseur ([4]), ([5]).

La figure ci-dessous exprime les résultats de l'analyse cinétique pour l'acide 3-phosphoglycérique, le sédoheptulose-phosphate et les hexoses-phosphates, ainsi que le ribulose diphosphate.



Pourcentage de la radioactivité incorporée dans différents composés par rapport à la radioactivité totale présente dans l'extrait.
APG, acide 3-phosphoglycérique; HP, hexoses-phosphates; SP, sédoheptulose-phosphate; RDP, ribulose-diphosphate.

Après 10 s, l'acide 3-phosphoglycérique contient à lui seul les 3/4 de la radioactivité totale de l'extrait. Pendant la première minute, ce pourcentage relatif diminue régulièrement tandis qu'augmente celui correspondant aux hexoses-phosphates et au sédoheptulose-phosphate; le pourcentage de la radioactivité du ribulose diphosphate demeure à peu près stationnaire.

Il ressort de cette comparaison que l'acide 3-phosphoglycérique est le premier intermédiaire stable de l'incorporation du CO_2 et que le sédoheptulose-phosphate et les hexoses-phosphates sont synthétisés ultérieurement. Le faible marquage relatif du ribulose-diphosphate s'explique par l'importance de la réserve à l'intérieur de la bactérie, ainsi qu'en témoigne l'intensité du marquage correspondant à des temps d'assimilation suffisamment longs.

Conclusion. — La mise en évidence de l'acide 3-phosphoglycérique comme premier produit stable de l'assimilation de l'anhydride carbonique dans l'autotrophie et la présence simultanée de ribulose-diphosphate et de sédoheptulose-phosphate suggèrent un processsus d'incorporation du carbone semblable à celui décrit dans la photosynthèse ([6]). Toutefois demeure une différence importante, puisque dans la photosynthèse il existe une incorporation de CO_2 indépendante du pouvoir réducteur alors que nos expériences montrent que dans l'autotrophie cette incorporation est nulle.

([1]) J. Judis, H. Koppler et D. M. Powelson, *Bacter. Proc.*, 1954, p. 117.
([2]) P. A. Trudinger, *Bioch. Bioph. Acta*, 18, 1955, p. 581.
([3]) M. Santer et W. Vishniac, *ibid.*, p. 157.
([4]) A. A. Benson, S. Kawaguchi, P. Hayes et M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4477.
([5]) J. P. Aubert et G. Milhaud, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956. p. 327.
([6]) M. Calvin, *In Conférences et Rapports du IIIe Congrès International Biochimie*, Vaillant-Carmanne, Liège, 1956, p. 211.

PARASITOLOGIE. — *Étude de l'action* in vitro, *de l'acétate de cortisone sur la phagocytose des amibes parasites.* Note de MM. **Louis Lamy** et **Vincenzo Molinari**, présentée par M. Émile Roubaud.

Des expériences ont été pratiquées sur des cultures d'Amibes parasites pour essayer de confirmer ou d'infirmer, par cette nouvelle méthode, les résultats des différents auteurs sur l'action de la cortisone sur la phagocytose : aucune différence du pouvoir phagotrophe des Amibes n'a été constaté, en présence ou absence de cortisone.

Les accidents infectieux consécutifs à l'utilisation thérapeutique de la cortisone ont conduit à rechercher quelles altérations pouvaient subir les mécanismes de défense de l'organisme, contre les infections microbiennes en particulier. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont essayé de contrôler expérimentalement si la cortisone est susceptible d'influencer la phagocytose et, d'autre part, de déterminer les conditions de ces modifications.

Les techniques utilisées ont consisté à injecter, à des animaux, des substances étrangères sous forme de particules (thorotrast, encre de Chine) ou, comme l'a fait, ensuite, J. Crabbe, des microbes.

La confrontation des résultats des différents auteurs ayant utilisé l'injection de particules étrangères montre que ces résultats sont totalement contradictoires : certains concluent à une stimulation du pouvoir phagotrophe des macrophages par la cortisone ([1]), ([2]), d'autres à une inhibition ([3]), ([4]), d'autres, enfin, n'observent aucune action ([5]).

J. Crabbe, reprenant cette étude, en présence de microbes ([6]), a conclu tout d'abord à une inhibition de la phagocytose par la cortisone, puis a constaté que ce sont les fortes doses (5 mg/kg/jour) qui inhibent la phagocytose, tandis que les faibles doses (0,2 mg/kg/jour) stimulent le pouvoir phagocytaire chez les animaux non surrénalectomisés ([7]). Ces derniers résultats tirés d'une expérimentation différente et mieux adaptée que celle des auteurs précédents apportent donc des conclusions qui pourraient concilier celles des deux premiers groupes d'auteurs précédents, en faisant intervenir la notion de dose de cortisone injectée.

Nous avons pensé, pour notre part, que l'étude de l'action de la cortisone sur les Amibes de culture constituerait une méthode nouvelle et différente, pouvant apporter des données supplémentaires à la solution du problème.

Les Amibes sont, en effet, des organismes phagotrophes obligatoires, se nourrissant activement des bactéries associées, de particules diverses et, particulièrement, des grains d'amidon de riz ajouté aux cultures. Les Amibes parasites présentent, pour cette dernière substance, une affinité particulièrement marquée et l'on peut dire qu'en culture les trophozoïtes sont littéralement bourrés d'amidon.

Nos expériences ont porté sur *Entamœba histolytica*, l'Amibe dysentérique de l'Homme et l'*E. invadens*, Amibe dysentérique des Reptiles. Ces deux souches sont entretenues au laboratoire sur un milieu (N) contenant une phase solide : sérum de cheval coagulé; une phase liquide : Ringer 7 p.; sérum liquide 1 p.; un aliment figuré : amidon de riz.

Nous entretenons, d'autre part, depuis trois ans, une souche d'*E. invadens* sur un milieu (wT) comportant seulement un support d'œuf total coagulé et la même phase liquide que celle indiquée précédemment, mais sans amidon de riz. Sur ce milieu, les cultures sont riches, mais cependant moins que sur milieu N; la phagocytose des bactéries associées y est active et si l'on ajoute à une telle culture une trace d'amidon de riz, aussitôt la phagocytose devient extrêmement active et la multiplication s'accélère. A partir de cette souche, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences ayant consisté :

a. A ajouter l'amidon de riz et la cortisone ([8]) directement au moment de l'ensemencement et à contrôler l'action les jours suivants, comparativement aux cultures témoins. Nous avons ajouté, suivant le cas, de 1 à 25 mg du produit par tube de culture, ce qui correspond à une très forte concentration.

b. A ajouter, d'abord, la cortisone, au moment de l'ensemencement, à laisser agir un nombre de jours variable (un à cinq) et à mettre, alors, une trace d'amidon de riz. On peut, ainsi, s'assurer si une action préparatoire de la cortisone est nécessaire.

c. Mêmes expériences que *a* et *b*, mais, après avoir laissé les Amibes se multiplier pendant quatre ou cinq jours dans le milieu wT normal, pour éviter que les Amibes ne soient gênées dans leur développement par une action trop brutale de la cortisone.

Les expériences faites sur *E. histolytica* et sur *E. invadens* en milieu N sont du type *a* et *c*.

Résultats. — L'examen des différentes cultures a permis d'observer une phagocytose très active de l'amidon de riz, dans tous les cas. D'autre part, aucune différence n'a pu être notée entre l'intensité de la phagocytose dans les milieux avec cortisone et les cultures témoins. De plus, la phagocytose des bactéries n'a subi aucune modification dans les différentes expériences réalisées. Les Amibes peuvent, de même, phagocyter des cristaux de cortisone de taille variable, mais la question se pose de savoir si cette cortisone est susceptible d'être métabolisée. Nous essayons, d'autre part, de voir si l'action de la cortisone sur la phagocytose est différente *in vivo*, sur les Amibes évoluant dans l'intestin des animaux parasités.

(1) *Science*, **113**, 1951, p. 234.
(2) *Feder. Proc.*, **10**, 1951, p. 414.
(3) *Science*, **112**, 1950, p. 335.
(4) *J. Lab. clin. Med.*, **39**, 1952, p. 583.
(5) *Ibid.*, **40**, 1952, p. 801.
(6) *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 2063.
(7) *Ibid.*, **148**, 1954, p. 1885.
(8) Nous avons utilisé une suspension saline d'acétate de cortisone (II, acétate de déhydro-17 hydroxycorticostérone-21).

MICROBIOLOGIE. — *Étude générale du transfert des propriétés colicinogènes.*

Note de M. **Yves Hamon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Certaines cultures des genres : *Escherichia*, *Klebsiella*, *Paracoli*, *Salmonella*, *Shigella*, peuvent être rendues colicinogènes par culture mixte avec des souches colicinogènes d'*E. coli* et de *Sh. sonnei*. Le transfert des propriétés colicinogènes n'est pas un phénomène de transformation ni une transduction; il pourrait consister en une recombinaison génétique avec transmission d'un petit nombre de caractères.

P. Fredericq (1) a montré qu'une souche non colicinogène d'*E. coli* (ou de *Sh. sonnei*), cultivée en présence d'une souche colicinogène appartenant aux mêmes espèces, acquérait parfois la propriété héréditaire de

produire la colicine spécifique de chacune de ces souches. Nous avons recherché si d'autres espèces de genres voisins ne seraient pas susceptibles d'être rendues colicinogènes par cette méthode.

En raison du transfert fréquent de leurs propriétés antibiotiques aux souches d'*E. coli*, nous avons choisi pour nos expériences, les quatre souches colicinogènes suivantes : *E. coli* n° 1329 (groupe sérologique 111 : B 4; colicine du groupe B), *E. coli* n° 3609 (groupe sérologique 26 : B 6; colicine non identifiée), *E. coli* K 30 [colibacille banal; colicine ER (groupe E)], *Sh. sonnei* P 9 [colicine S 3 (groupe E)].

Des cultures mixtes de chacune de ces quatre souches ont été effectuées avec une des souches suivantes : 5 souches de *Klebsiella* (20 combinaisons réalisées), 6 souches de *Paracoli* parmi lesquelles 4 souches de *Paracloi aerogenes intermedium*, une souche de *Paracoli* du groupe Arizona et une souche du groupe Ballerup (24 combinaisons réalisées), 8 souches de *Proteus* (32), 18 souches de *Salmonella* parmi lesquelles 8 souches de *S. paratyphi* B de types bactériophagiques différents (9) et 11 souches de *S. typhi* de lysotypes variés (38), 5 souches de *Shigella* parmi lesquelles 4 souches de *Sh. sonnei* et une souche de *Sh. dysenteriae* (10), 10 souches de *Ps. pyocyanea* diverses (30).

Le transfert des quatre propriétés colicinogènes a été positif dans les espèces suivantes : *Paracoli aerogenes intermedium* (5 combinaisons positives), *Paracoli* groupe Arizona (4), *Paracoli* groupe Ballerup (4), *S. typhi* (24), *S. paratyphi* B (9), *Sh. sonnei* (8).

Deux combinaisons positives ont été obtenues dans le genre *Klebsiella* mais elles ne concernent que la propriété colicinogène d'*E. coli* K 30.

Les souches des genres *Proteus* et *Pseudomonas* étudiées n'ont acquis aucune des quatre propriétés colicinogènes envisagées. Pour approfondir cette étude, nous avons effectué les cultures mixtes de ces dernières souches avec 10 nouvelles souches colicinogènes; mais ces expériences n'ont pas fourni de résultat positif.

Le taux de transfert, c'est-à-dire la fraction de population rendue antibiotique varie, suivant les combinaisons étudiées, de 1 à 1/1200. La propriété colicinogène acquise se comporte comme une propriété héréditaire aux cours des générations bactériennes successives. Les différents clones étudiés synthétisent une quantité de colicine équivalente à celle qui était produite par la souche colicinogène initiale (cependant, on observe une nette diminution de la quantité d'antibiotique par vieillissement de certaines souches). L'étude de la sérologie des antibiotiques élaborés [2], ainsi que la recherche de la résistance croisée des mutants sélectionnés par les colicines, montre que les nouvelles souches antibiotiques élaborent la colicine spécifique de la souche originelle.

Les souches antibiotiques de *S. typhi* et *S. paratyphi* B présentent parfois des modifications importantes de leur image lysotypique par rapport à la souche initiale non colicinogène.

Quel est le mécanisme de ce transfert qui s'étend à de nombreux genres de la famille des Entérobactériacées? Comme Fredericq l'a clairement exposé pour *E. coli* (3), nous avons pu constater que le transfert des propriétés colicinogènes ne fait pas intervenir la lysogénéité des souches en présence (3). Il ne s'agit donc pas d'un phénomène de transduction au sens que N. D. Zinder et J. Lederberg (4) attribuent à ce terme.

L'acquisition des propriétés colicinogènes par ces différentes espèces n'a pu être obtenue en cultivant certaines souches en présence de l'acide désoxyribonucléique extrait des cultures n° 1329 et K 30 d'*E. coli* par la méthode de Boivin et coll. (5) et celle de R. Vendrely (6). Le phénomène étudié, ne paraît pas consister en une transformation du genre de celle observée pour le pneumocoque (7).

Par élimination, il nous a semblé logique de considérer ce phénomène — du moins pour les quelques systèmes étudiés dans nos expériences — sous l'angle d'une recombinaison génétique, comme celle observée chez *E. coli* K12 par E. L. Tatum et J. Lederberg (8).

Dans ce dessein, nous avons comparé les propriétés biochimiques et sérologiques de quelques souches antibiotiques de *S. typhi* et d'*E. coli* avec celles des souches correspondantes non colicinogènes. Nous n'avons généralement pas observé de différences dans les 40 réactions fournies par ces deux groupes de cultures.

Cependant, pour deux clones différents, on a pu observer des variations nettes, mais inconstantes : pertes de la propriété de fermenter le xylose et le glycérol en eau peptonée au rouge de phénol par l'acquisition des propriétés colicinogènes d'*E. coli* K 30 et 3609 respectivement.

Mais ces absences de fermentation ne peuvent être interprétées comme une transmission de caractères génétiques des couches *E. coli* 3609 et K 30 aux souches de *S. typhi* considérées.

Si le phénomène de transfert des propriétés colicinogènes consiste en une recombinaison génétique, celle-ci doit s'effectuer avec transmission d'un petit nombre de caractères seulement.

(1) P. Fredericq, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 399.
(2) Y. Hamon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1240.
(3) P. Fredericq, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 624.
(4) N. D. Zinder et J. Lederberg, *J. Bact.*, 64, 1952, p. 679.
(5) A. Boivin, A. Delaunay, R. Vendrely et Y. Lehoult, *Experientia*, 1, 1945, p. 334.
(6) *Experientia*, 3-5, 1947, p. 196.
(7) O. T. Avery, M. Mac Leod et M. Mac Carty. *J. Exp. Med.*, 79, 1944, p. 137.
(8) E. L. Tatum et J. Lederberg, *J. Bact.*, 53, 1947, p. 673.

IMMUNOLOGIE APPLIQUÉE. — *Méthode de détermination par floculation des proportions de viandes de diverses espèces contenues dans une préparation de charcuterie* (¹). Note de MM. **Lucien Pigoury** et **Claude Chabassol**, présentée par M. Gaston Ramon.

On détermine sérologiquement, avec une approximation de 1,25 à 10 %, les proportions de bœuf, de cheval ou de porc d'une préparation de charcuterie crue, X, en recherchant les floculations équivalentes de macérations de X et de viandes témoins, en présence d'une même dose des immunsérums correspondants, spécifiques et titrés. La méthode peut être adaptée aux produits cuits à moins de 100°.

Jusqu'ici, le problème de la différenciation spécifique des produits carnés entrant dans la composition des préparations de charcuterie, crues ou cuites, n'avait reçu aucune solution satisfaisante, applicable à la répression des fraudes.

Nous inspirant des travaux de Ramon (²) sur la floculation des protéines non microbiennes, nous avons mis au point une méthode sérologique de diagnose qualitative et quantitative. Cette méthode, basée sur la réaction de floculation, s'applique essentiellement à l'analyse des préparations de charcuterie crues contenant des viandes et abats de cheval, de bœuf et de porc : hachis, saucisses, saucissons secs, viandes fumées ou salées. Elle peut, en outre, être adaptée à l'examen des produits cuits à des températures inférieures à 100°, tels les cervelas, mortadelles, saucisses et saucissons cuits.

En ce qui concerne les produits crus, la méthode repose sur la règle fondamentale d'après laquelle une dilution D d'un mélange X d'antigènes viandes contient la même quantité d'une viande A qu'un témoin T de même espèce que A, dilué à 1/400ᵉ ou à 1/800ᵉ par exemple, lorsque les deux dilutions D et T donnent, dans les mêmes conditions, et notamment en présence de quantités égales de l'immunsérum correspondant, des floculations d'intensité équivalente, apparaissant dans le même temps.

Les antigènes destinés aux réactions et à la préparation des immunsérums sont des filtrats sur papier de macérations de viandes fraîches broyées finement. Ils peuvent être lyophilisés, afin d'en faciliter l'emploi.

Les immunsérums sont préparés chez le lapin en pratiquant, par voie parentérale, trois à six injections de 5 à 20 ml d'antigène dilué au 1/3. Ils doivent être rigoureusement spécifiques, c'est-à-dire ne floculer qu'en présence de l'antigène correspondant et en aucun cas avec des viandes d'autres espèces.

Ces immunsérums sont titrés par floculation. La dose à utiliser pour

les réactions est celle qui correspond à la floculation initiale en présence de 1 ml d'antigène correspondant, dilué à 1/400e. L'activité des sérums doit être suffisante pour que la floculation initiale soit obtenue avec environ 0,2 ml et qu'elle soit très nette à 37° en 1 h à 1 h 20. La réaction doit encore être bien apparente avec la dilution à 1/800e de l'antigène. Pratiquement, les sérums sont lyophilisés et, au moment de l'emploi, dilués, en fonction de leur activité, de façon à être utilisables à la dose uniforme de 0,2 ml.

Pour rechercher le taux d'une viande A, par exemple dans un saucisson sec, X, on prélève dans les différentes parties du saucisson des échantillons d'un poids total de 50 g; on retire le gras et on le pèse. A partir de 10 g de maigre, on prépare un filtrat comme pour les antigènes frais et l'on procède à des dilutions, par exemple à 1/20e, 1/100e, 1/200e et 1/300e. La première dilution utilisable est la plus faible qui demeure stable pendant la durée des réactions, en général 1/10e à 1/20e pour un saucisson. On mélange ensuite, dans des tubes, 1 ml des dilutions précitées et 0,2 ml d'immunsérum correspondant à la viande A. On dispose, dans les mêmes conditions, en présence du même immunsérum, des tubes témoins contenant un antigène de même espèce que A, dilué à 1/400e ou à 1/800e. On agite, on place à 37° et on note les tubes X donnant des floculations aussi voisines que possible de celles des témoins. En admettant que les tubes équivalents de X et des témoins contiennent la même quantité de viande A, on peut, d'après la dilution de X, calculer le taux pour-cent, P, de la viande A, en appliquant la formule :

$$P = \frac{\text{Dilution témoin} \times 100}{\text{Dilution produit X}}.$$

Pour les dilutions précédentes de X, les taux correspondants de A sont de 5, 25, 50 et 75 %.

La sensibilité, S, de la méthode, c'est-à-dire le plus faible pourcentage d'une viande A décelable dans un mélange X, est indiquée par la formule :

$$S = \frac{\text{Dilution maximum A floculant} \times 100}{\text{Dilution minimum X stable}}.$$

Pratiquement, elle est de 1,25 à 2,5 %. Quant au degré d'approximation dans la détermination des diverses proportions d'une viande, il varie de 1,25 à 10 %, suivant l'importance du taux de cette viande. Aussi, y-a-t-il lieu de préciser avec le plus grand soin le taux de la viande existant dans la proportion la plus faible. On obtient, par déduction, le taux très approché de la viande ou le taux global des viandes dont les proportions

sont plus élevées. Le recoupement des résultats partiels relatifs à chaque viande permet de vérifier les indications fournies par les réactions.

Après avoir ainsi déterminé la composition quantitative du maigre, on établit le taux réel de chaque viande, en tenant compte du poids de gras retiré de l'échantillon, ce gras étant, en fait, toujours du porc.

S'il s'agit seulement d'une diagnose qualitative, il suffit d'opérer avec la plus faible dilution stable de X. Il est cependant préférable de préciser la composition quantitative du produit.

Dans le cas d'un produit de charcuterie cuit, X', on ne peut identifier les dilutions de X' à celles d'un témoin cru de même espèce, la cuisson altérant les propriétés antigéniques des viandes. Les produits cuits floculent, en effet, rarement à une dilution supérieure à 1/100e.

On est conduit à admettre que des dilutions d'un produit cuit, X', contiennent approximativement la même quantité de viandes d'espèces différentes, lorsqu'elles donnent respectivement des floculations équivalentes à celles de témoins crus correspondant à ces viandes et dilués à un taux déterminé. Ainsi, deux dilutions d'un produit cuit bœuf-porc renferment, l'une à peu près autant de viande de bœuf que l'autre de viande de porc, quand elles présentent respectivement des réactions comparables à celles de témoins crus bœuf et porc dilués à 1/400e. D'après le taux de chaque dilution de X', il est facile d'établir les proportions des deux viandes.

La sensibilité de la méthode est moindre que pour les produits crus. Les taux minimums décelables sont de l'ordre de 5 à 10 %. Le degré d'approximation varie de 5 à 30%, suivant les proportions des viandes et le degré de cuisson. Le porc et le bœuf sont plus aisément décelables que la viande de cheval, dont les propriétés antigéniques sont plus altérées par la chaleur.

Notre méthode sérologique d'analyse quantitative des produits de charcuterie, crus ou cuits à température modérée, apporte une solution pratique aux problèmes posés par la répression des fraudes. Grâce à la lyophilisation des sérums et des antigènes, elle est d'application facile, même dans les laboratoires non spécialisés. Elle est, en outre, susceptible d'être utilisée pour la différenciation des produits d'origine humaine ou animale, et notamment des divers sérums thérapeutiques et des γ globulines.

(1) La méthode sera exposée d'une façon plus détaillée dans le *Recueil de Médecine vétérinaire d'Alfort*, 1956.

(2) G. Ramon et coll., *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 45, 148, 292, 296, 673, 679 et 985.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications de la résistance du Rat à l'infection palustre par des doses variées d'histamine.* Note (*) de MM. **Raymond Pautrizel** et **Claude Martrenchar**, présentée par M. Robert Courrier.

De faibles doses d'histamine administrées à des rats parasités par *Plasmodium berghei* augmentent leur résistance à l'infection, alors que de fortes doses la diminuent considérablement.

Le degré de résistance d'un organisme aux infections parasitaires, bactériennes et virales, dépend de nombreux facteurs. Dans les toutes premières phases des primo-infections, les mécanismes cellulaires de défense interviennent pour une bonne part; c'est ainsi que par inhibition de la phagocytose au moyen de certaines substances chimiques telles que les antihistaminiques de synthèse, on constate une diminution de la résitance de l'organisme; au contraire, en stimulant ces mêmes facteurs cellulaires par une certaine quantité d'histamine, l'organisme se défend plus activement ([1]).

Le phénomène est plus complexe, et les mécanismes qui interviennent plus nombreux, quand le sujet soumis à l'agression d'agents pathogènes est déjà en proie à une maladie infectieuse, parasitaire ou allergique. On relève alors des fluctuations de la défense tout au long de la maladie et, suivant le cas, tantôt une augmentation, tantôt une diminution de l'état de résistance qu'offre l'organisme à un agent pathogène nouveau. Il répond, en effet, différemment aux agressions et irritations responsables de son état pathologique suivant leurs intensités et suivant son état d'équilibre. Nous nous sommes ainsi demandés si l'intensité de la réponse de l'organisme n'influence pas directement certains de ses mécanismes de défense. On sait, en effet, qu'à tout stimulus, l'organisme réagit en libérant entre autres, une certaine quantité d'histamine. Les variations importantes dans la quantité d'histamine libérée n'expliqueraient-elles pas, en grande partie, les modifications très accusées qu'on observe dans l'état de résistance de l'organisme ? Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse en évaluant la résistance du Rat à l'infection palustre par *Plasmodium berghei* quand il est sous l'effet de doses variées d'histamine.

Des rats mâles (souche Vistar — Commentry), d'un poids moyen de 200 g sont répartis en lots de huit animaux. Chaque animal reçoit toutes les 30 mn, pendant 8 h et par voie intrapéritonéale, une solution d'histamine. La quantité d'histamine injectée varie d'un lot à un autre dans la proportion de 1 à 2 et correspond à des quantités allant de 0,5 à 64 mg en 8 h.

Entre la première et la deuxième injection, tous les animaux reçoivent, par voie intrapéritonéale, une même quantité d'hématies de rats parasités par *Plasmodium berghei* ($7,5 \times 10^6$ hématies parasitées). A partir du 4ᵉ jour et tous

les deux jours, des prélèvements sanguins pratiqués sur chaque animal permettent de suivre l'évolution de l'infection par le dénombrement des hématies parasitées.

On constate que l'intensité de l'infection palustre par l'injection de plasmodium dépend de la quantité d'histamine injectée. Pour des doses allant de 0,5 à 8 mg, on observe une diminution de la parasitémie proportionnelle à la

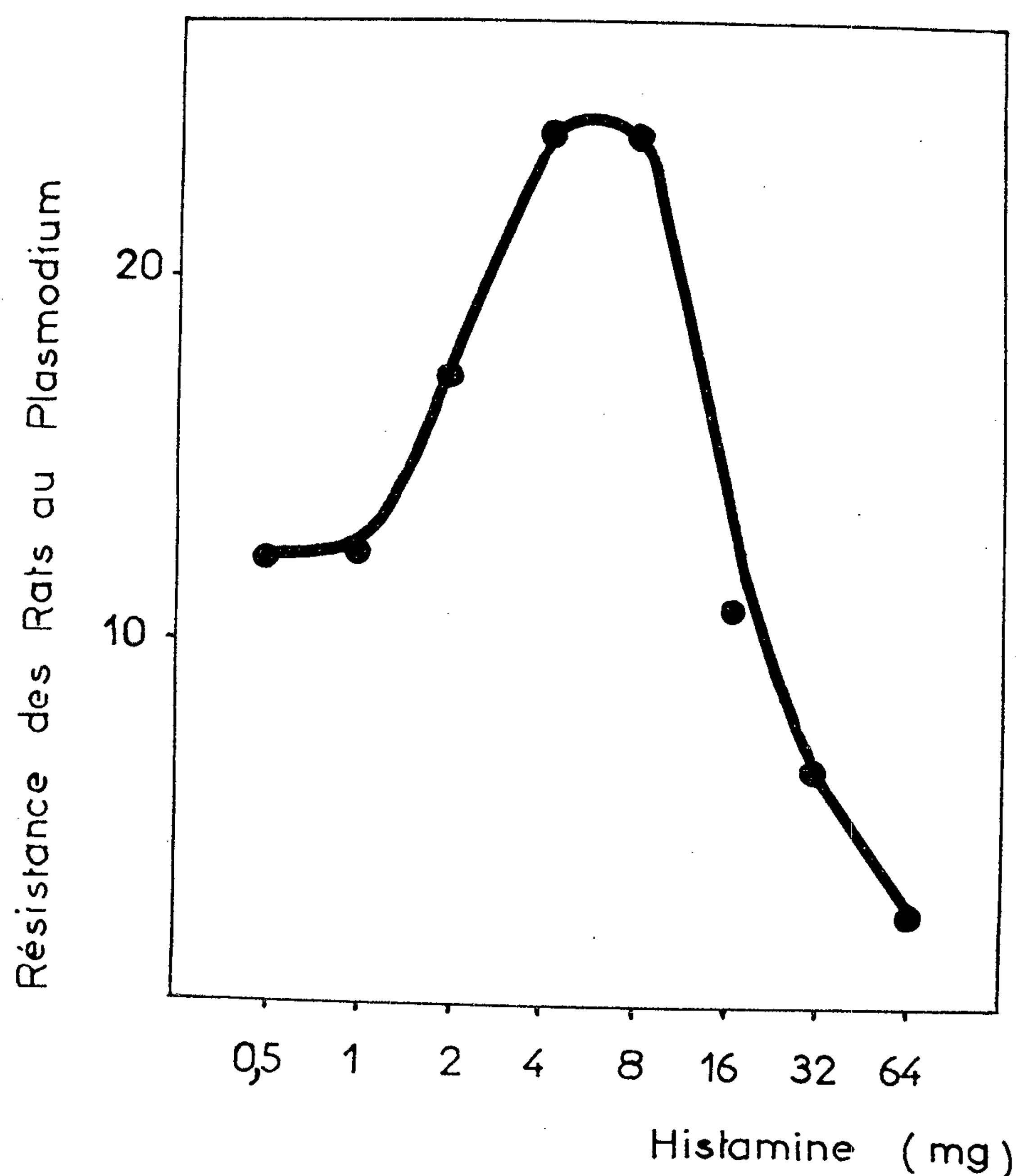


Fig. 1. — Évolution de la résistance du rat à l'infection palustre en fonction de la dose d'histamine administrée aux animaux pendant 8 h. L'indice de résistance à l'infection palustre est représenté par la valeur maxima du rapport $\frac{\text{nombre d'hématies non parasitées}}{\text{nombre d'hématies parasitées}}$ atteint au cours de la parasitose.

quantité d'histamine. Dès qu'on dépasse cette dernière dose, non seulement il n'y a plus augmentation de la résistance de l'organisme, mais au contraire il se produit un effondrement des mécanismes de défense au point que pour des doses de 32 et 64 mg d'histamine, la parasitémie des animaux ainsi traités est souvent plus de deux fois supérieure à celle des animaux témoins. Cette diminution de la résistance par de fortes doses d'histamine est aussi proportionnelle à la quantité d'histamine.

Il semble donc que la résistance de l'organisme à certaines infections puisse être influencée par l'histamine qu'il libère sous l'effet des agressions. Alors

que ces modifications se traduisent par une augmentation de la résistance pour certaines doses d'histamine, on constate au contraire, avec des doses plus fortes, un effondrement des moyens de défense, l'organisme offrant alors une réceptivité bien plus élevée à l'infection.

(*) Séance du 9 avril 1956.
(1) *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 698.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **André Danjon**, l'Académie adopte le vœu suivant concernant la préservation de l'Observatoire de Meudon :

L'Académie des Sciences,

Considérant

que le domaine de Meudon a été affecté à un Observatoire en raison des conditions favorables résultant de son isolement et de son éloignement de toute agglomération,

que l'édification d'immeubles sur les terrains avoisinants ne pourrait que détériorer ces conditions, au préjudice de la qualité des observations,

que, récemment, l'Observatoire de Meudon s'est vu confier une tâche d'une importance particulière au titre de l'Année géophysique internationale, et qu'en raison de cette tâche, de nombreux chercheurs et des crédits d'équipement considérables ont été affectés à cet établissement, dont l'importance scientifique ne cesse de s'affirmer,

mais qu'un groupe d'habitations est actuellement en construction sur le terrain dit de la Basse Orangerie de Meudon, contigu au parterre de l'Orangerie, et situé à moins de 170 mètres du Château et de la grande lunette,

ÉMET LE VOEU

que le plan d'aménagement de la Région parisienne soit complété par la création d'une zone de protection autour du Domaine de Meudon et que l'autorisation de construire sur cette zone ne puisse être accordée sans que le Directeur de l'Observatoire, Conservateur du Domaine, ait été appelé à donner son avis.

La séance est levée à 16 h 30.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 AVRIL 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **ARNAUD DENJOY** signale la présence de M. **NICOLAS SALTYKOV**, professeur à l'Université de Belgrade, Membre de l'Académie Serbe des Sciences, et M. **JEAN PIVETEAU** celle de M. **JOURI ORLOV**, Directeur de l'Institut de Paléontologie de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.

M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur ELMER DREW MERRILL, *Correspondant pour la Section de Botanique*, par M. **AUGUSTE CHEVALIER**.

La science des plantes a perdu, le 25 février 1956, un savant qui a consacré à la Botanique systématique de nombreux et excellents travaux. **MERRILL** a donné toute sa vie à l'étude des flores exotiques d'Extrême-Orient. L'Académie des Sciences l'élut correspondant en mai 1945. Né le 15 octobre 1876 à Auburn, État du Maine (U. S. A.), il passa une partie de sa vie aux Philippines et notamment à l'île de Manille. Il avait débuté en publiant aux États-Unis une étude sur le genre *Spartina*, groupe de Graminées dont quelques espèces vivent au bord de la mer et dont plusieurs se sont introduites dans la Manche, la Méditerranée et le golfe de Gascogne; cette monographie doit toujours être consultée. Vers la fin du XIXᵉ siècle, il se rendit aux Philippines où il devait passer de longues années. En 1912, il publie son premier grand Ouvrage : *Flora of Manila.* A la même époque il s'intéresse à la flore d'Indochine, suivant les travaux de F. Gagnepain et les nôtres qui se publiaient en France et à Saïgon. Il entreprit de reviser la *Flora cochinchinensis* de Loureiro. Celui-ci avait en réalité poursuivi la plupart de ses recherches sur les côtes du Moyen Annam et non en Cochinchine. Grâce à l'Ouvrage de

Loureiro, disséqué par Merrill, celui-ci put identifier une grande partie du travail ancien du célèbre missionnaire. Merrill, pendant le temps qu'il passa à Manille, se consacra aussi à l'étude de nombreuses plantes d'Extrême-Orient et à la Géographie botanique de ces contrées. Il devait rentrer en Amérique vers 1922. Quand les pays d'Extrême-Orient commencèrent à être bouleversés, en 1940, une partie de Manille fut bombardée par les Japonais et les collections botaniques qu'avait rassemblées Merrill furent anéanties. Ses Ouvrages principaux ont été en partie sauvés grâce aux nombreux exemplaires qu'il avait distribués à plusieurs établissements scientifiques.

De cette époque, nous possédons :

— *A Flora of Manila*, 1912, 490 pages;

— *An Interpretation of Rumphuis's Herbarium Amboinense*, Manila, 1917, 595 pages;

— *Species Blancoanae, Critical revision of the Philippine species*, Manila, 1918, 423 pages;

— *A commentary on Loureiro's Flora Cochinchinensis* (*Trans. Amer. Phyl. Soc.*, nouv. sér., vol. XXIV, 2ᵉ partie, 1935, 1, 403 pages, in-4°;

— *Bibliography of Polynesian Botany* (Honolulu, 1924), 1928-1932. *A supplementary list of Hainan plants.*

— *Unrecorded plants from Kwantung province*, I-II-III, 1932-1934;

— *New Sumatran Plants*, 1.

Après son retour aux États-Unis en 1922, nous trouvons Merrill successivement professeur de Botanique à l'Université de Californie (Berkeley University), professeur de Botanique à Columbia University en 1932, directeur du Jardin botanique de New-York (1933). En 1937, il est directeur général de la célèbre collection d'arbres de l'Arnold Arboretum, dans l'État de Massachusetts; il entretient, en outre, toutes les collections botaniques dépendant de Harvard University. Il dirige les organismes suivants :

— Atkins Institution of the Arnold Arboretum, Soledad Cienfuegos, Cuba;

— Botanical Garden, Cambridge;

— Botanical Museum, Cambridge;

— Bussey Institution, Jamaica Plain;

— Farlow Herbarium and Library, Cambridge;

— Gray Herbarium, Cambridge;

— Harvard Forest, Petersham.

Pendant de nombreuses années, Elmer Merrill s'occupa de recenser les types de phanérogames existant dans les grands Herbiers mondiaux et il distribua, notamment au Muséum de Paris, un nombre considérable de

spécimens, de photographies et de documents de toutes sortes qui rendent les plus grands services.

Ce fut un grand ami de la France. C'est grâce à lui que la fondation Rockfeller prit l'initiative, vers 1930, de faire entreprendre la construction du grand palais des Herbiers de notre Muséum national d'Histoire naturelle, où sont réunies aujourd'hui toutes nos collections botaniques. Il fit don, par mon intermédiaire, d'un Herbier des Philippines à l'Indochine, puis au Muséum de Paris, et ces collections sont d'un grand intérêt pour la connaissance des Flores d'Extrême-Orient.

L'œuvre de Elmer Merrill tant en Extrême-Orient qu'aux États-Unis mérite notre admiration et notre reconnaissance.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Propriétés différentielles de la fonction minkowskienne réelle. Statistique des fractions continues.* Note de M. **Arnaud Denjoy**.

L'auteur démontre des propositions déjà énoncées jadis par lui. La fonction minkowskienne réelle $\varkappa(x, \alpha)$, continue, décroissante, n'a en aucun point de dérivée finie non nulle. Le rapport de deux dérivés extrêmes associés finis négatifs surpasserait 17/16. Les n premiers quotients incomplets d'une fraction continue normale étant rangés par ordre de grandeur décroissante, on peut borner statistiquement le $q^{\text{ième}}$.

La fonction réelle continue, décroissante, $\varkappa(x, \alpha)$ étant définie par les conditions (p, p'; q, q' entiers, $q \geqq 1$, $q' \geqq 0$, $pq' - qp' = 1$)

$$(1) \qquad \varkappa\left(\frac{p+p'}{q+q'}, \alpha\right) = \alpha\varkappa\left(\frac{p'}{q'}, \alpha\right) + (1-\alpha)\varkappa\left(\frac{p}{q}, \alpha\right), \qquad \varkappa(\infty, \alpha) = 0, \qquad \varkappa(0, \alpha) = 1,$$

j'ai fait connaître ([1]) que non seulement $\varkappa(x, \alpha)$ ne possède en aucun point une dérivée finie non nulle (négative), mais que si ses dérivés extrêmes d'un même côté sont tous deux finis négatifs (ce dont la possibilité n'est pas certaine), leur rapport surpasse, indépendamment de α, la constante absolue 17/16, que l'on pourrait vraisemblablement augmenter, ce qui ne paraît pas offrir d'intérêt. Soit

$$x = (a_0, a_1, \ldots, a_n, \ldots), \qquad x_n = (a_n, a_{n+1}, \ldots),$$

$$R_n = \frac{P_n}{Q_n} = (a_0, \ldots, a_n), \qquad x = \frac{P_{n-1}x_n + P_{n-2}}{Q_{n-1}x_n + Q_{n-2}}.$$

Rappelons les identités, pour $u > 0$

$$\varkappa\left(\frac{pu+p'}{qu+q'}, \alpha\right) = A + B\varkappa(u, \alpha) \qquad \text{si} \quad pq' - qp' = 1,$$

et

$$= A' + B'\varkappa(u, 1-\alpha) \qquad \text{si} \quad pq' - qp' = -1,$$

les A, B, A′, B′ étant constants pour $u > 0$. Nous posons

$$D(x', \alpha) = \frac{\chi(x', \alpha) - \chi(x, \alpha)}{(x' - x)}, \qquad \text{pour} \quad x' > x.$$

Si x est rationnel et vaut R_{2m}, il suffit de faire $x' = (a_0, a_1, \ldots, a_{2m}, \beta)$ pour voir que, si x' tend vers x, donc pour β croissant indéfiniment, $D(x', \alpha)$ est comparable à $\beta(1-\alpha)^{\beta}$, donc $\chi(x, \alpha)$ a la dérivée droite 0 en tout point rationnel. Le changement $x' = 1/x$, $(x > 0)$ avec $\chi(1/x', \alpha) = 1 - \chi(x, 1-\alpha)$, montre qu'il en est de même de la dérivée gauche.

Supposons donc x irrationnel. Pour la raison invoquée à l'instant, il suffit d'établir le théorème pour le côté droit.

Posons $u(x', x'', \alpha) = D(x'', \alpha)/D(x', \alpha)$ (x' et $x'' > x$).

Faisons tendre x' et x'' simultanément vers x et soit $\tau(x) = \overline{\lim}\, u(x, x', \alpha)$; Δ_d, δ_d étant les dérivés extrêmes droits de $\chi(x, \alpha)$ au point x, $\tau(x) = \infty$ si $\Delta_d = \infty$ ou si $\delta_d = 0$; $\tau(x) = \Delta_d/\delta_d$, si les deux dérivés sont finis. L'existence de la dérivée finie non nulle correspond à $\tau(x) = 1$; t étant positif, si $t' = (P_{2m-1}\, t + P_{2m-2})/\ldots$,

$$\chi(t', \alpha) = A + B\,\chi(t, \alpha).$$

Faisons successivement $t = x_{2m}$, $x_{2m} + k$, ∞, Nous obtenons $t' = x$, $\rho_{m,k}$, R_{2m-1}. Calculons $u_{m,k} = u(R_{2m-1}, \rho_{m,k}, \alpha)$,

$$\chi(x, \alpha) = A + B\,\chi(x_{2m}, \alpha), \qquad \chi(\rho_{m,k}, \alpha) = A + B\alpha^k \chi(x_{2m}, \alpha), \qquad \chi(R_{2m-1}, \alpha) = A.$$

Avec $c = x_{2m} - a_{2m} + Q_{2m-2}/Q_{2m-1} = (0, a_{2m+1}, a_{2m+2}, \ldots) + (0, a_{2m-1}, a_{2m-2}, \ldots, a_1)$, on obtient

$$u_{m,k} = (1 - \alpha^k)\, \frac{a_{2m} + k + c}{k}.$$

Si $u'_m = u_{m,a_m}$ et $u''_m = u_{m,2a_m}$, posant $\alpha^{a_{2m}} = \beta$ et $2 + (c/a_{2m}) = \xi$, nous trouvons

$$u'_m = (1 - \beta)\xi, \qquad u''_m = \frac{(1 - \beta^2)(1 + \xi)}{2}.$$

Désignons par $\lambda_m(x, \alpha)$ le plus grand des quatre nombres u'_m, $1/u'_m$, u''_m, $1/u''_m$; $\tau(x) \geqq \overline{\lim}_{m\,\infty}\, \lambda_m(x)$; $\lambda_m(x, \alpha)$ ne dépend de m, de x et de α que par les variables β, ξ.

Observons que, α variant continûment de 0 à 1, il en est de même de β, a_{2m} étant fixe; c et ξ vérifient $0 < c < 2$, $2 < \xi < 4$. Si $a_{2m} \geqq 2$, $c \leqq 1$. Si tous les a_{2m} sont égaux à 1, à partir d'un certain rang, $\overline{\lim}_{m\,\infty}\, c \leqq \sqrt{5} - 1$ et $\overline{\lim}_{m\,\infty}\, \xi \leqq \sqrt{5} + 1$. Mais si une infinité de chiffres a_{2m} sont $\geqq 2$, $\underline{\lim}_{m\,\infty}\, \xi \leqq 3$.

Soit μ le minimum de $\lambda_m(x, \alpha)$ dans les champs $(0 < \beta < 1)$, $(2 < \xi < \sqrt{5} + 1)$. Quels que soient x et α, $\tau(x) \geqq \mu$. Nous allons prouver $\mu \geqq 17/16$.

Laissons d'abord ξ invariable, et cherchons le minimum $\lambda(\xi)$ de $\lambda_m(x, \alpha)$

pour $0 < \beta < 1$; μ sera le minimum de $\lambda(\xi)$ quand ξ varie; $\lambda_m(x)$ est continu en β.

Pour $\beta = 0$, $\lambda_m(x) = \xi \geqq 2$. Pour $\beta = 1$, $\lambda_m(x) = \infty$. Pour $\beta = 1/2$, $\lambda_m(x) < 2$. Le minimum $\lambda(\xi)$ de $\lambda_m(x)$, x et m étant fixes, est atteint pour une valeur β_0 de β entre 0 et 1. *A priori*, pour $\beta = \beta_0$, $\lambda_m(x)$ est égal : ou bien à un seul des quatre nombres u'_m, u''_m, $1/u'_m$, $1/u''_m$ surpassant les trois autres et lui-même minimum ; ou bien à deux de ces nombres variant en sens inverse quand β change, et surpassant les deux autres.

[L'égalité $u'_m = u''_m = 1$ est impossible, il s'ensuivrait $\xi = (-1 + \sqrt{5})/2$.] u'_m et u''_m décroissant quand β croît, la première hypothèse, ainsi que l'égalité $u'_m = u''_m$ sont à écarter. Donc $\lambda(\xi) = u'_m = 1/u''_m$ ou $\lambda(\xi) = 1/u'_m = u''_m$.

Soit λ vérifiant $(1-\beta)\xi = 1/\lambda$, $(1-\beta^2)(1+\xi) = 2\lambda$. Donc

$$(1+\xi)(1-2\xi\lambda) + 2\xi^2\lambda^3 = 0. \tag{2}$$

$\lambda(\xi) > 1$ est une racine ou l'inverse d'une racine de cette équation. Celle-ci a une racine négative, une entre 0 et $1/\xi$, une autre entre 1 et ξ. Cette dernière, inférieure à l'inverse de la seconde, est $\lambda(\xi)$. D'autre part, ξ variant de 1 à ∞, $\lambda(\xi)$ part de 1, passe par un maximum pour une valeur de ξ comprise entre 1 et 2, puis décroît et tend vers 1 pour $\xi\infty$. Le minimum de $\lambda(\xi)$ correspond donc à $\xi = \sqrt{5} + 1$. (Sur l'ensemble des points où $a_{2m} \geqq 2$ une infinité de fois, on peut prendre $\xi = 3$). Si $\lambda = 1 + u$,

$$\xi - 1 - 2u\xi(2\xi - 1) = -2\xi^2(3u^2 + u^3).$$

Donc $u > (\xi - 1)/[2\xi(2\xi - 1)]$. On trouve $u > 1/16$.

Nous avons là l'exemple d'*une fonction décroissante, définie par des propriétés arithmétiques remarquables et ne possédant en aucun point une dérivée ni nulle ni infinie.*

1° Peut-on caractériser des points où, indépendamment de α, $d\chi(x, \alpha)/dx = 0$? Par exemple, posons

$$\sigma_n = a_0 + a_2 + \ldots + a_{2m} (2m \leqq n) \qquad \text{et} \qquad \sigma'_n = a_1 + \ldots + a_{2m-1} (2m - 1 \leqq n),$$
$$s_n = \sigma_n + \sigma'_n;$$

la dérivée est-elle toujours nulle sur la plénitude [2] où les limites d'indétermination de σ_n/σ'_n sont 0 et ∞ ?

2° La fonction $y = -x \log\alpha + \log\chi(x, \alpha)$ est continue, admet la période 1, et elle est à variation bornée sur sa période. La relation (1) permet-elle de montrer que, si $y = \alpha_0 + \Sigma[\alpha_n \cos 2n\pi x + \beta_n \sin 2n\pi x]/n$ les coefficients α_n, β_n tendent vers 0? S'il en est ainsi, la série dérivée converge-t-elle vers $-\log\alpha$ sur une plénitude?

II. En cherchant des propriétés de la fonction réelle $\chi(x, \alpha)$ on rencontre des caractères statistiques (vérifiés sur une plénitude) du développement d'un nombre irrationnel x en fraction continue.

Des démonstrations élémentaires nous suffiront, sans faire appel à la formule de Gauss (*Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 537), qui permettrait de remplacer ci-après les coefficients h et h' par $1/\log 2$ quand p croît.

L'ensemble E_p des fractions $(0, a_1, \ldots, a_m)$ pour $m \leqq p$, accrues de $0/1$, est réductible. Son dérivé est E_{p-1}. Il décompose $(0, 1)$ en une famille I_p d'intervalles i_p. Chacun de ceux-ci est limité par deux fractions arithmétiquement adjacentes. Dans chacun des i_p les p premiers quotients complets $a_1, \ldots, a_p$ sont les mêmes.

La famille I_p décompose chacun des i_{p-1} en une infinité d'intervalles s'accumulant en une extrémité de i_{p-1}, gauche si p est impair, droite si p est pair. Sur chacun des i_{p-1}, les i_p où $a_p \geqq r$ d'une part, ceux où $a_p < r$ (entier) d'autre part se groupent en deux intervalles de longueurs respectives hi_{p-1}/r et $i_{p-1}(1 - h/r)$, h dépendant de i_{p-1} et de r, mais restant toujours compris entre 1 et 2.

Notons que si $A(h_\alpha, h'_\beta)$ est fonction d'une double multiplicité de coefficients h_α, h'_β compris entre 1 et 2, et si A croît avec chacun des h_α, décroît avec chacun des h', h'_β, il existe entre 1 et 2 un couple de nombres h, h' qui, respectivement substitués à tous les h_α et à tous les h'_β, laissent inchangé A. Nous appliquons constamment ci-après ce principe.

L'ensemble des x tels que $a_m \geqq r$ pour $m = m_1, \ldots, m_p$ et $a_m < r$ pour $m = m'_1, \ldots, m'_q$ $(m'_j \neq m_i)$ a pour mesure $(h/r)^p (1 - h'/r)^{n-p}$; h dépend des m_i et de r, h' des m'_j et de r, mais $1 < h, h' < 2$. Cet ensemble est formé d'intervalles i_s si s est le plus grand des m_i et des m'_j.

II. 1. r et n étant des entiers donnés, et $0 \leqq q < n$, soit $e_q(n, r)$ l'ensemble des x pour lesquels les conditions $m \leqq n$, $a_m \geqq r$ ont exactement q solutions. Désignons par $\mu_q(n, r)$ la mesure de $e_q(n, r)$.

Si ces q nombres forment la combinaison γ, la mesure de l'ensemble des x correspondants est $(h_\gamma/r)^q (1 - h'_\gamma/r)^{n-q}$. Ces ensembles étant disjoints,

$$\mu_q(n, r) = C_n^q (h_q/r)^q (1 - h'_q/r)^{n-q},$$

$1 < h_q, h'_q < 2$, h_q et h'_q dépendant de q, de n, de r. Enfin c_n^q est le coefficient binomial.

Soit $f_q(n, r)$, de mesure $\nu_q(n, r)$, l'ensemble des x pour lesquels les conditions $m \leqq n$ et $a_m \geqq r$ admettent *au moins* q solutions. On a $f_q(n, r) = \sum_{i > q} e_j(n, r)$, et, les $e_j(n, r)$ étant disjoints (n et r fixes)

$$\nu_q(n, r) = \sum_{i \geqq q} C_n^j (h/r)^j (1 - h'/r)^{n-j}.$$

Supposons $r > 4n$. Dans la dernière série, le rapport de chaque terme au précédent est inférieur à $1/2$. La série équivaut à son premier terme : $\nu_q(n, r) = c_q(n/r)^q$, en désignant par c, c'.. des facteurs variables avec leurs indices, mais bornés ainsi que leurs inverses $(c_q < 1/q\,!)$.

Soit $\theta(u)$ une fonction croissante de u, telle que la série $\Sigma 1/\theta(n)$ converge, le rapport $\theta(k')/\theta(k)$ étant de plus borné avec $k'/k > 1$. On en conclut que $\log \theta(k)/\log k$ est borné.

q étant fixe et k entier > 0, soit $N_{q,k} = 2^k[\theta(k)]^{-1/q}$ et $\eta_{q,k}$ l'ensemble $f_q(N_{q,k}, 2^k)$. La mesure de $\eta_{q,k}$ est $c_q/\theta(k)$. L'ensemble des x appartenant à une infinité de $\eta_{q,k}$ est de mesure nulle. Soit H_q son complémentaire. Si $x \in H_q$, il existe un entier $k_q(x)$, tel que pour tout $k > k_q(x)$, x est étranger à $\eta_{q,k}$. Soit $\varkappa > k_q(x)$ et $N_{q,\varkappa} \leqq n < N_{q,\varkappa+1}$. Les m vérifiant $m \leqq N_{q,\varkappa}$ et $a_m \geqq 2^\varkappa$, sont en nombre inférieur à q. Or d'après les hypothèses faites, $\varkappa \sim \log n/\log 2$, $N_{q,\varkappa+1} = cn$ et $2^\varkappa = c'_q n[\theta(\log n)]^{1/q}$. On doit noter que, si $\Sigma 1/\theta(k) < \infty$, on peut trouver u_k croissant indéfiniment avec k et tel que $\Sigma u_k/\theta(k) < \infty$.

Soit H la plénitude commune à tous les H_q. Quel que soit x, et pour chaque entier n, rangeons par ordre de grandeur décroissante les n premiers quotients incomplets positifs de x :

$$a_{M_1} \geqq a_{M_2} \geqq \ldots \geqq a_{M_q} \geqq \ldots \geqq a_{M_n} \geqq 1.$$

Pour tout x appartenant à H, il existe un $n_q(x)$ tel que, pour tout $n > n(x)$, $a_{M_q} < n[\theta(\log n)]^{1/q}$ [3].

II.2. Soit $f'_q(n, r)$ l'ensemble des x où les conditions $m \leqq n$, $a_m \geqq r$ ont moins de q vérifications; $f'_q(n, r)$ est le complémentaire de $f_q(n, r)$ et sa mesure $\nu'_q(n, r)$ est $1 - c_q(n/r)^q$.

Si $\Sigma 1/\varphi(n) = \infty$, $\varphi(u)$ étant croissante et telle que $\varphi(u')/\varphi(u)$ soit borné avec $u'/u > 1$, $(u > 1)$, posons $N'_{q,k} = 2^k[\varphi(k)]^{-1/q}$.

L'ensemble $\eta'_{q,k} = f'_q(N'_{q,k}, 2^k)$ a pour mesure $1 - c_q/\varphi(k)$. L'ensemble commun à tous les $\eta'_{q,k}$ où k surpasse un même entier a la mesure zéro. Soit H'_q la plénitude complémentaire. Tout point x de H'_q est étranger à une infinité de $\eta'_{q,k}$. Donc il existe pour une infinité de valeurs de k, au moins q entiers m vérifiant $m \leqq N'_{q,k}$ et $a_m \geqq 2^k$. Si nous posons $n = N'_{q,k}$, nous trouvons $2^k = cn[\varphi(\log n)]^{1/q}$. *Il y a donc, quel que soit x dans la plénitude H'_q, une suite indéfinie d'entiers n_i tels que, pour $n = n_i$,*

$$a_{M_q} > n[\varphi(\log n)]^{\frac{1}{q}}.$$

Sur la plénitude $H' = \Pi H'_q$, toutes ces conditions se trouvent simultanément vérifiées. Mais il n'apparaît pas que, σ_q désignant la suite $n_i = n_{i,q}$ relative au rang q, les p premières σ_q aient en commun une suite infinie de termes, même pour $p = 2$.

Pour $q = 1$, on retrouve les théorèmes fondamentaux de Borel, la convergence ou la divergence de deux séries $\Sigma u(n)$ et $\Sigma(1/n)u(\log n)$ étant simultanées, du moins si $u(n)$ décroît.

Les propriétés statistiques de la suite complète $a_m (1 \leqq m)$ ne diffèrent pas de celles d'une suite infinie quelconque a_{p_m}, les p_m étant indépendants de x.

(1) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 44.
(2) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 373.
(3) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 371.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Pontédériacées. Développement de l'embryon chez le* Pontederia cordata *L.* Note (*) de M. **René Souèges**.

C'est à l'archétype du *Muscari comosum* que l'embryon du *Pontederia cordata* doit être rattaché. Comme chez l'*Anthericum ramosum*, il se contitue une hypophyse véritable et deux étages d'octants aux dépens des quadrants. Les variations dans la segmentation des quadrants, sans doute intéressantes pour l'embryogénie comparée, ne revêtent aucune signification quant au partage des potentialités.

La famille des Pontédériacées, avec huit genres et une vingtaine d'espèces environ représentées par des herbes, aquatiques ou marécageuses, se rencontrant dans les eaux douces des régions chaudes du globe, occupe une bien petite place dans l'alliance des Liliales. On sait que celle-ci, par contre, est tout particulièrement importante, puisqu'elle groupe les plantes monocotylédones dans lesquelles l'organisation florale acquiert son développement le plus complet et le plus régulier.

Certains auteurs considèrent les Pontédériacés comme une simple tribu des Liliacées, mais la plupart l'érigent en une famille distincte faisant transition entre la grande famille représentative de l'ordre et d'autres groupements satellites ayant pour caractère commun d'avoir des fleurs ternaires à cinq verticilles généralement. Les Pontédériacées se séparent de leurs voisines par leur manière de vivre, leur port, leurs fleurs zygomorphes et surtout leur albumen farineux.

Pour ce qui touche l'embryologie dans le sens le plus large du terme, si l'on possède, grâce notamment aux travaux de W. R. Smith [1] de W. C. Coker [2] et de T. Ono [3], des renseignements assez précis sur le développement du sac embryonnaire et de l'albumen, rien ne nous éclaire de manière satisfaisante sur les processus embryogéniques proprement dits; les lois du développement de l'embryon et les rapports de parenté qui peuvent en être dégagés, restent à déterminer. Voici ce que l'on peut établir, à cet égard, en prenant pour exemple le *Pontederia cordata* L.

Dès la formation du proembryon bicellulaire (*fig.* 1), la segmentation dans la cellule apicale marche plus vite que dans la cellule basale. En 2, déjà, on peut voir que la première s'est divisée avant la deuxième. En 4 et 5, après constitution d'une tétrade en A_2, les deux cellules supérieures de cette tétrade ont engendré, par cloisonnement méridien, quatre quadrants disposés dans un plan horizontal; la cellule intermédiaire *m* se partage ou vient de se partager en deux éléments juxtaposés et le blastomère inférieur *ci* est encore indivis. Plus tard, quand les quadrants, par segmentations transversales, ont donné naissance à huit octants disposés en deux étages, la cellule inférieure a produit deux éléments superposés, *n* et *n'* (*fig.* 6), mais la cellule médiane *m* peut parfois ne pas être encore segmentée. De la sorte, si le proembryon est normalement quadricellulaire à la deuxième génération (tétrade), les formes sont, en règle générale hexacellulaires à la troisième génération (stade des quadrants) et dodécacellulaires seulement à la quatrième génération (stade des octants).

La segmentation n'est pas toujours transversale dans les quatre quadrants, amenant la différenciation de deux étages bien distincts de quatre octants supérieurs et de quatre octants inférieurs. Ainsi, en 7, comme le démontrent les deux figures 8 et 9 tirées de 7 à deux niveaux superposés, le quadrant antérieur droit a pris une cloison nettement péricline (*fig.* 8) et son voisin de gauche une cloison anticline oblique, tandis que les deux quadrants posté-

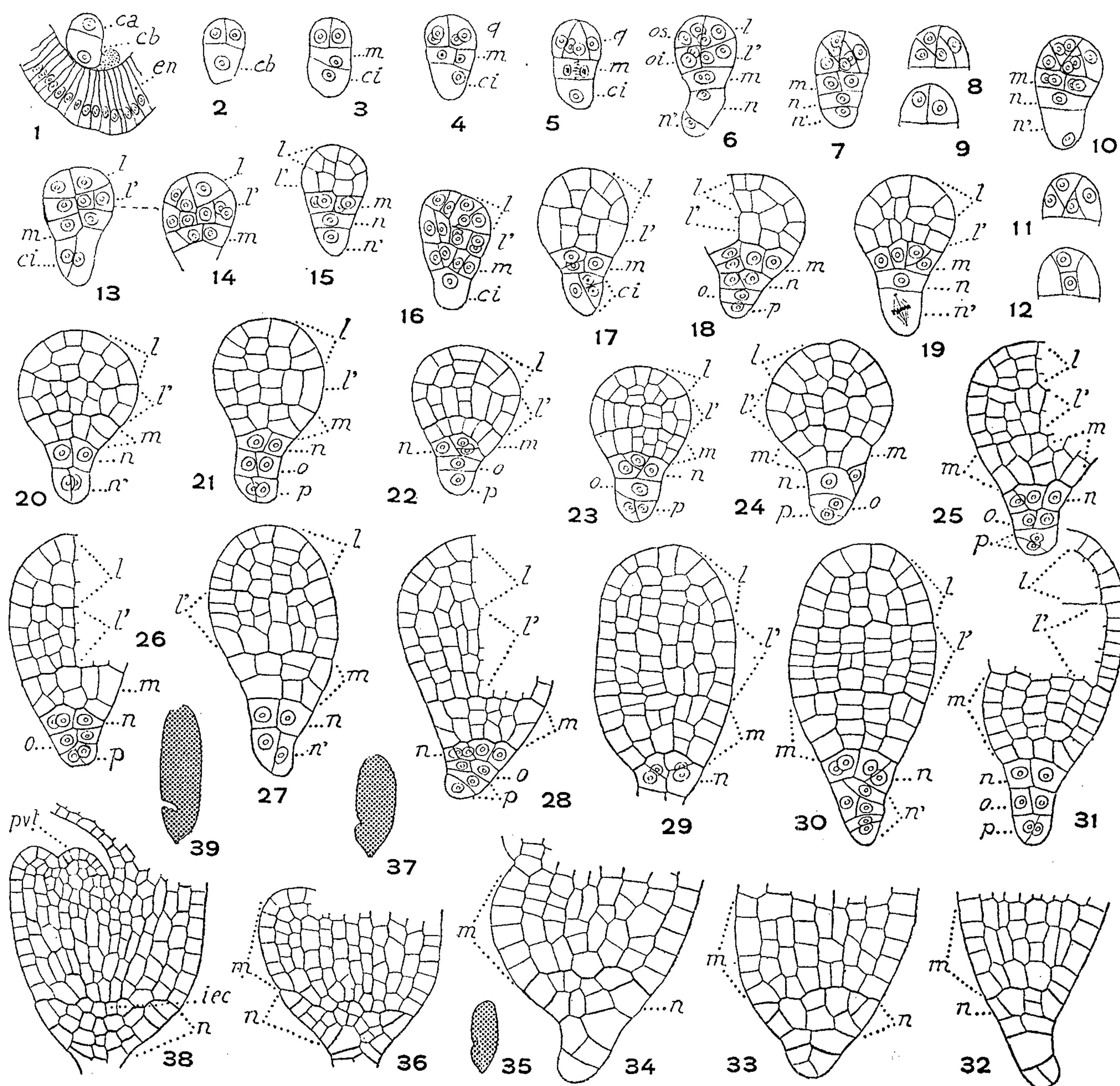


Fig. 1 à 39. — *Pontederia cordata* L. — Les principales étapes de développement de l'embryon. *en*, épiderme nucellaire; *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade, génératrice de l'hypocotyle et du point végétatif de la tige, *pvt*; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *n*, cellule-fille supérieure de *ci* ou hypophyse; *n'*, cellule-fille inférieure de *ci*, mère de *o* et de *p*; *q*, quadrants ou cotylédon; *l* ou *os*, octants supérieurs; *l'* ou *oi*, octants inférieurs; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. En 8 et 9, deux plans superposés du sommet de la figure 7; de même en 11 et 12 pour la figure 10; en 13 et 14, deux coupes voisines d'un même proembryon; en 35, 37, 39, aspect général des formes d'où sont tirés les détails des figures 34, 36 et 38. — G = 300; 160 pour les figures 36 et 38; 32 pour les figures 35, 37 et 39.

rieurs (*fig.* 9) sont encore indivis. Des processus analogues de division ont dû se produire en 10, sans qu'on puisse dire exactement, en raison de la mauvaise orientation du plan longitudinal de la coupe, comment se sont succédé ces divisions. Quoi qu'il en soit, aux stades ultérieurs, la partie supérieure du corps originaire de la cellule apicale ou des quadrants,

apparaît, en règle très générale, séparée en deux étages, *l* et *l'*, correspondant aux octants supérieurs et aux octants inférieurs différenciés à la quatrième génération (*fig.* 13 à 31). Cette partie supérieure donne naissance au cotylédon. En raison de son rôle histogénique ainsi étroitement limité et du point de vue du partage des potentialités, les variations observées dans ses processus de division n'offrent qu'un intérêt fort secondaire. Elles décèlent cependant des analogies assez frappantes avec ce qui se remarque chez les Joncacées ([4]) quand les parois sont périclines et avec ce qui ce produit chez la plupart des Liliacées ([5]) quand ces parois sont anticlines à direction verticale.

Les deux éléments juxtaposés en *m* (*fig.* 4, 5, 7) engendrent la partie hypocotylée et le point végétatif de la tige. En 13, 14, 15, ils ont donné quatre cellules circumaxiales. Dans ces cellules, les cloisons suivantes sont généralement verticales (*fig.* 16, 20, 22), mais elles peuvent aussi être transversales ou obliques (*fig.* 17, 18 à gauche, 19 à droite). Plus tard, se constituent deux couches cellulaires nettes (*fig.* 20, 21, 23, 24, 26, 27), puis trois (*fig.* 25, 28), puis quatre ou cinq (*fig.* 29 à 33). C'est à peu près à ce moment qu'apparaît, à leur limite supérieure, la dépression latérale qui marque la séparation du cotylédon et de la partie hypocotylée (*fig.* 31, 34). En 36 et 38, la dépression est devenue plus profonde et le point végétatif forme un promontoire bien distinct.

Aux dépens du blastomère *n* (*fig.* 6 à 15) se constitue une hypophyse véritable. En 18, 20, 21 ce blastomère n'a encore donné que deux éléments juxtaposés, qui, peu après, se divisent par des cloisons plus ou moins verticales (*fig.* 25 à 28) que suivent, ou précèdent parfois, des parois à directions transversales quelquefois obliques (*fig.* 27, 23, 29). Deux assises se forment de la sorte (*fig.* 32 à 34), aux dépens desquelles se différencient finalement le primordium de la coiffe et les initiales de l'écorce radiculaire (*fig.* 36, 38).

Le blastomère *n'* donne naissance à un très court suspenseur, composé d'un petit nombre d'éléments. Généralement *n'* se segmente en deux cellules superposées, *o* et *p* (*fig.* 18, 19, 21 à 25), mais, parfois, il peut se diviser tout d'abord longitudinalement en deux cellules plus ou moins juxtaposées (*fig.* 20, 27). Ces divisions, le plus souvent irrégulières, n'offrent aucun intérêt. Il est à remarquer, d'ailleurs, que les divisions dans les deux cellules inférieures de la tétrade peuvent être variables dans leurs directions et subir, dans l'une ou l'autre, des retards assez marqués. Ainsi, en 16, les deux éléments *n* et *n'* ne se sont pas encore séparés aux dépens de *ci*; en 17, *ci* s'est divisé longitudinalement en premier lieu; en 20, *n'* s'est partagé longitudinalement en deux cellules juxtaposées, tandis que, en 21, dans une forme sensiblement de même âge, il a produit quatre cellules disposées en deux étages, *o* et *p*.

Si l'on dresse le tableau récapitulatif des quatre grandes lois qui président au développement de l'embryon chez le *Pontederia cordata*, on constate que ce tableau se superpose exactement à celui qui a été établi en 1918-1930 ([4]), au sujet de l'*Anthericum ramosum* L. ([5]) : même tétrade, même disposition des quadrants, même mode de séparation à leurs dépens de deux étages d'octants, même destinées de tous les étages, de *n* particulièrement. Ce sont là des caractères embryogéniques essentiels qui justifient pleinement la place des Pontédériacées dans le très proche voisinage des Liliacées.

Si l'on considère, d'autre part, les variations qu'offre le mode de cloisonnement des quadrants, on peut faire remarquer : 1° que la direction *anticline*, plus ou moins rapprochée de la verticale, que prennent parfois les premières cloisons dans ces blastomères, rappelle l'orientation que prennent ces mêmes

parois chez la plupart des Liliacées (chez le *Muscari comosum* par exemple) (6), en venant s'insérer inférieurement sur la membrane séparant les deux étages q et m, ce qui s'oppose à la différenciation d'octants véritables; 2° que la direction *péricline* des mêmes cloisons, dans d'autres cas, déjà observée par R. Smith, chez le *Pontederia*, et par T. Ono, chez les *Monochoria*, est de règle chez les Joncacées, se rencontre aussi chez les Typhacées (*Sparganium simplex* L.) (7) et ne pourrait ainsi fournir d'indications précises sur le degré de parenté des plantes faisant partie de l'alliance des Liliales.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) W. R. SMITH, *Bot. Gazet.*, **25**, 1898, p. 324-337; **45**, 1908, p. 338-339.

(2) W. C. COKER, *Bot. Gazet.*, **44**, 1907, p. 293-301.

(3) T. ONO, *Science Rep. Tohoku Univ. Sendai*, **4**, 3e série, 1928, p. 407-415. *Voir* également : K. SCHNARF, *Vergleich. Embryologie der Angiospermen*, Berlin, 1931.

(4) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 705; *Bull. Soc. bot. Fr.*, **80**, 1933, p. 53-69.

(5) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 233; *Bull. Soc. bot. Fr.*, **79**, 1932, p. 11-23; *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., Partie spéciale, 1re période, Paris, 1948, p. 11.

(6) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, **167**, 1918, p. 34; *Bull. Soc. bot. Fr.*, **78**, 1931, p. 666-675.

(7) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, **179**, 1924, p. 198.

M. **LOUIS DE BROGLIE** dépose sur le bureau de l'Académie l'Ouvrage suivant : *Connaissance de l'Électronique*, contenant divers articles par MM. RAYMOND CASTAING, PIERRE DAVID, YVON DELBORD, JEAN DEVAUX, PIERRE GRIVET, MAURICE JEAN, MARCEL LAVÉRAN, JACQUES POULLIN, ÉLIE ROUBINE, MARIO SOLLIMA, ALEXANDRE ARNOUX, JEAN ROSTAND et lui-même.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **CHARLES KILLIAN** et **FRITZ WENT**, sont élus Correspondants pour la Section de Botanique, en remplacement de MM. *Gustave Nicolas* et *Paul Becquerel*, décédés.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Paléontologie du Muséum national d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Jean-Pierre Lehman* obtient 40 suffrages contre 17 à M. *René Lavocat* et 1 à Mme *Éliane Basse de Ménorval*.

Pour la seconde ligne, M. *René Lavocat* obtient 32 suffrages contre 15 à M. *Robert Hoffstetter* et 7 à Mme *Éliane Basse de Ménorval ;* il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne............... M. **Jean-Pierre Lehman**.
En seconde ligne................ M. **René Lavocat**.

CORRESPONDANCE.

M. **Théophile Got** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante dans la Section de Géométrie, par le décès de M. *Émile Borel*.

L'Académie est informée :

du **LXXV**e **Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences**, qui aura lieu à Dijon du 16 au 21 juillet 1956;

des **Journées métallurgiques d'automne**, organisées à Paris, par la **Société française de Métallurgie** du 22 au 27 octobre 1956;

du **XXIX**e **Congrès international de chimie industrielle** et du **Premier Congrès de la Fédération européenne de la corrosion**, qui auront lieu à Paris du 18 au 24 novembre 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Lectures sur N. I. Pirogov*, faites en 1954 à Moscou (en langue russe).
2° *Académie des sciences de l'U. R. S. S., Moscou : Geokimia*, n° 1, 1956.
3° *Académie des sciences de l'U. R. S. S., Moscou : Biofisica*, tome I, 1956.
4° *De Deltaplannen*, par **Ir A. G. Maris**.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les analyses relatives.*
Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Discussion d'une analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, pour le cas où $\mathfrak{k}_0$ et $\mathfrak{k}$ sont des continus relatifs et ne concernent aucune notion transfinie.

1. Dans une analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, on peut distinguer divers cas, suivant que $\mathfrak{k}_0$ et $\mathfrak{k}$ sont des continus relatifs ou non et que la nommabilité de $\mathfrak{k}_0$ et $\mathfrak{k}$ concerne des notions transfinies ou non. Mais, dans cette Note, nous

considérons le cas où $\mathfrak{k}_0$ et $\mathfrak{k}$ sont des continus relatifs et que la nommabilité de ces corps ne concerne aucune notion transfinie [1].

2. Commençons par quelques définitions préliminaires. Soit E un sous-ensemble d'une somme directe $\mathfrak{U} = \mathfrak{J} \oplus \mathfrak{U}_2$. Alors, désignons par $E^{(n)}$ l'ensemble de tous les points u_2 de $\mathfrak{U}_2$ tels que $n \oplus u_2 \in E$ et par $\{E^{(n)}\}$ $(n = 1, 2, \ldots)$ la suite infinie de ces ensembles. Or, suivant que E est nommable $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, on dit qu'elle est *nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

3. Pour une fonction $f(u)$ définie sur un ensemble D contenu dans un espace $\mathfrak{U}_1$ et dont les valeurs appartiennent à un autre espace $\mathfrak{U}_2$, désignons par $\mathcal{G}(\mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2, f)$ l'ensemble de tous les points $\langle u, f(u) \rangle$ tels que $u \in D$ et appelons-le l'*image géométrique* de $f(u)$. Or, suivant que $\mathcal{G}(\mathfrak{U}_1 \oplus \mathfrak{U}_2, f)$ est nommable $(E_n^n, \mathfrak{k}_0)$, $(S_n^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou $(P_n^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, on dit que $f(u)$ est *nommable* $(E, \mathfrak{k}_0)$, $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ de *classe n*.

4. Pour un sous-ensemble E d'un espace $\mathfrak{U}$, s'il existe une fonction $f(u)$ nommable $(E_n^n, \mathfrak{k}_0)$, $(S_n^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou $(P_n^n, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, telle que $f(E) = N$, où N est l'ensemble de tous les nombres naturels et que $u_1 \neq u_2$ entraîne $f(u_1) \neq f(u_2)$, on dit que E est *dénombrable nommablement* $(E, \mathfrak{k}_0)$, $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ de *classe n*.

5. Le théorème suivant me semble fondamental dans l'analyse relative $\mathcal{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$,

Théorème 1. — *Soit* E *un ensemble nommable* $(P^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, *non vide et qui est contenu dans* $\mathfrak{k}$. *Il existe alors une fonction* $f(t)$ *nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *définie sur l'ensemble* $\mathfrak{k}^*$ *de tous les nombres irrationnels de* $\mathfrak{k}$, *continue sur* $\mathfrak{k}^*$ *et telle qu'on ait* $E = f(\mathfrak{k}^*)$.

La démonstration s'appuie sur le

Lemme. — *Soit* $f(t)$ *une fonction nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *et continue sur* $\mathfrak{k}^*$, *et* E *l'ensemble de tous les points u de* $\mathfrak{k}^*$ *tels qu'on ait* $f(u) = 0$. *Il existe alors une fonction* $g(u)$ *nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *continue sur* $\mathfrak{k}^*$ *et telle que* $g(\mathfrak{k}^*) = E$.

6. Soit E un sous-ensemble d'un espace $\mathfrak{U}$. S'il y a un sous-ensemble D fini ou bien dénombrable nommablement $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et qui est partout dense sur E, on dit que E est *séparable nommablement* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. Alors, d'après le théorème 1, on a le

Théorème 2. — *Tout ensemble nommable* $(P^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *est séparable nommablement* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

Or, en se servant du théorème 2, on peut démontrer le théorème de Bolzano-Weierstrass sur le continu relatif, c'est-à-dire,

Théorème 3. — *Tout ensemble nommable* $(P^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, *borné et non vide sur* $\mathfrak{k}$ *admet un point de* $\mathfrak{k}_0$ *en tant que borne supérieure.*

Tout ensemble nommable $(P^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, borné et non vide sur $\mathfrak{k}_0$ admet donc un point de $\mathfrak{k}_0$ comme borne supérieure. C'est la raison pour laquelle on appelle $\mathfrak{k}_0$ un continu relatif.

7. En ce qui concerne les propriétés topologiques des continus relatifs, on a le

THÉORÈME 4. — *La fermeture* $\overline{\mathrm{E}}$ *d'un ensemble* E *nommable* $(\mathrm{P}^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *est nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

COROLLAIRE 1. — *Tout ensemble nommable* $(\mathrm{P}^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *et fermé est nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

COROLLAIRE 2. — *Si* E *est un ensemble nommable* $(\mathrm{P}^1, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *et fermé, il existe une suite* $\{\mathrm{E}^{(n)}\}(n=1, 2, \ldots)$ *nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *d'ensembles ouverts telle qu'on ait* $\mathrm{E}=\bigcap_{n=1}^{\infty}\mathrm{E}_n$ (²).

8. Or, considérons les fonctions nommables $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. D'après la définition et le théorème 2, on a

THÉORÈME 5. — *Soit* $f(u)$ *une fonction nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *sur un ensemble* D *nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. *Si l'on a* $f(u)=0$ *pour tout point* u *de* D *pour lequel* $u \in \mathfrak{k}_0$, *on a* $f(u)=0$ *pour tout point* u *de* D.

COROLLAIRE 1. — *Pour deux fonctions* $f_k(u)(k=1, 2)$ *nommables* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *sur un même ensemble* D *nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, *si l'on a* $f_1(u)=f_2(u)$ *pour tout point de* D *qui appartient à* $\mathfrak{k}_0$, *on a* $f_1(u)=f_2(u)$ *sur* D.

THÉORÈME 6. — *Soit* $f(u)$ *une fonction nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *sur un ensemble* D *nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. *Pour que* $f(u)$ *soit continue sur* D, *il faut et il suffit qu'elle soit continue sur tout point de* D *qui appartient à* $\mathfrak{k}_0$.

THÉORÈME 7. — *Toute fonction nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *et continue sur un ensemble* D *nommable* $(\mathrm{S}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, *qui est borné et fermé, est bornée sur* D *et admet sur* D *les valeurs maximée et minimée. De plus, les valeurs maximée et minimée appartiennent à* $\mathfrak{k}_0$.

THÉORÈME 8. — *Quand* $f(u)$ *et* D *remplissent les conditions du théorème* 7, $f(u)$ *est continue uniformément sur* D.

9. Sur base des théorèmes 1-8, on peut développer l'analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. On peut aussi choisir $\mathfrak{k}_0$ et $\mathfrak{k}$ de façons diverses, mais parmi toutes les analyses relatives, $\mathfrak{A}(\mathfrak{R}, \mathfrak{K}_0)$ est la plus fondamentale. Dans $\mathfrak{A}(\mathfrak{R}, \mathfrak{K}_0)$, les nombres réels et nommables $(\mathrm{E}, \mathfrak{R})$, les ensembles nommables $(\mathrm{S}, \mathfrak{R}, \mathfrak{K}_0)$ et $(\mathrm{P}, \mathfrak{R}, \mathfrak{K}_0)$, et les fonctions nommables $(\mathrm{S}, \mathfrak{R}, \mathfrak{K}_0)$ et $(\mathrm{P}, \mathfrak{R}, \mathfrak{K}_0)$ sont tous définis à partir des opérations $\mathcal{L}$, P, S, C et des polynomes dont les coefficients sont rationnels. Les raisonnements sur ces concepts peuvent être menés ci-dessus. Il me semble de plus que l'*arithmétisation* de $\mathfrak{A}(\mathfrak{R}, \mathfrak{K}_0)$ est parfaitement réalisée et que la non-contradiction de $\mathfrak{A}(\mathfrak{R}, \mathfrak{K}_0)$ sera peut-être démontrée du point de vue des formalistes. Nos considérations nous semblent de quelque intérêt en vue d'une telle démonstration.

10. Or, une nouvelle et importante difficulté sera rencontrée à propos de telles analyses relatives. En effet, les théorèmes 1-8 n'ont pas lieu en général pour les ensembles nommables $(\mathrm{P}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ et les fonctions nommables $(\mathrm{P}, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

De plus, il existe en général un nombre $a = \sum_{n=0}^{\infty} a_n p^{-n}$, où p est un nombre naturel supérieur à 1 et $0 \leqq a_n < p$ ($n = 1, 2, \ldots$), réel et non nommable (E, $\mathfrak{k}_0$) tel que l'ensemble de tous les points $\langle n, a_n \rangle$ ($n = 1, 2, \ldots$) soit nommable (P, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$). Cependant, cette difficulté est surmontée grâce à certaines notions nouvelles sur les nombres réels. Elles concernent fortement le transfini et la nommabilité (P), et pour discuter ces notions, il faut introduire préalablement la notion du transfini. C'est la raison pour laquelle le transfini est indispensable dans notre considération. Mais, dans cette Note, nous nous contentons d'introduire quelques notions concernant la nommabilité (P).

11. Étant donnés les ensembles E nommables (P, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}_0$) contenus dans J, on peut définir la *densité* d(E) de même que celle d'ensemble nommables (E, $\mathfrak{k}_0$). Or, pour un nombre réel a, s'il existe un ensemble E nommable (P, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}_0$) tel que $a - [a] = d(E)$, il est appelé un nombre *nommable* (P, $\mathfrak{k}_0$). C'est une nouvelle classe de nombres réels et nommables qui est très utile pour notre considération. Si l'on désigne par $p(\mathfrak{k}_0)$ l'ensemble de tous les nombres réels et nommables (P, $\mathfrak{k}_0$), on a $\mathfrak{k}_0 \subsetneqq \pi(\mathfrak{k}_0) \subsetneqq p(\mathfrak{k}_0)$ et $\pi[p(\mathfrak{k}_0)] = p(\mathfrak{k}_0)$, c'est-à-dire que $p(\mathfrak{k}_0)$ est un continu relatif. Mais on a $\pi(\mathfrak{k}_0) \neq p(\mathfrak{k}_0)$ en général, et si l'on a $\mathfrak{k}_0 = p(\mathfrak{k}_0)$, on dit que $\mathfrak{k}_0$ est *fermé projectivement*. De plus, pour un corps $\mathfrak{k}$ de nombres réels, il existe un plus petit corps qui contient $\mathfrak{k}$ et qui est fermé projectivement. Il est appelé la *fermeture projective* de $\mathfrak{k}$ et désigné par P($\mathfrak{k}$). La fermeture projective P($\mathfrak{R}$) du corps $\mathfrak{R}$ de nombres rationnels est très importante pour nos considérations. Elle est désignée par $\mathfrak{K}$ et appelée le *continu projectif*. On a dès lors le

Théorème 9. — *Le continu projectif* $\mathfrak{K}$ *est nommable* (P^2, $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{L}$).

(*) Séance du 4 avril 1956.

(1) Sur la terminologie employée dans cette Note, *voir* mes Notes précédentes parues dans *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1841 et 1945.

(2) L'opération $\bigcap_{n=1}^{\infty}$ est donnée par l'itération de S et C.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Quelques théorèmes sur l'existence des valeurs limites de la résultante de certaines classes de fonctions analytiques.* Note de M. **Voïn Daïovitch**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans ma précédente Note (1) j'ai démontré le théorème :

Soient les fonctions $f(z)$ *et* $g(z)$ *définies par les séries*

$$f(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu z^\nu, \qquad g(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu z^\nu,$$

$f(z)$ étant une fonction de classes H_δ, $0 < \delta < 1$, et $\sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu z^\nu$ étant une série convergente dans le cercle-unité, dont la partie réelle peut être représentée par l'intégrale de Poisson-Stieltjes :

$$u(r, \varphi) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{1-r^2}{1-2r\cos(\theta-\varphi)+r^2} dG(\theta),$$

où $G(\theta)$ est une fonction à variation bornée pour $0 \leqq \theta \leqq 2\pi$; alors la résultante $F(z)$, définie dans le cercle-unité par la série

$$F(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu b_\nu z^\nu$$

a dans presque tous les points $|z| = 1$ des valeurs limites bien déterminées.

Maintenant, dans cette Note, je donne une démonstration nouvelle du théorème cité et quelques-uns de ses corollaires concernant des fonctions jouant un rôle remarquable dans les applications ainsi que dans la théorie de l'espace L_δ, $0 < \delta < 1$.

Démonstration. — Puisque

$$u(r, \varphi) = \frac{\alpha_0}{2} + \sum_{\nu=1}^{\infty} (\alpha_\nu \cos\nu\varphi - \beta_\nu \sin\nu\varphi) r^\nu \qquad (r < 1),$$

$$f(r e^{i(\theta-\varphi)}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu r^\nu e^{i\nu(\theta-\varphi)} \qquad (r < 1),$$

on peut écrire

$$(1) \qquad \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} \{ u(r, \varphi) f(r e^{i(\theta-\varphi)}) \} d\varphi = \alpha_0 a_0 + \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu b_\nu z^\nu.$$

On a aussi

$$(2) \qquad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} |u(r, \varphi)| h^{\star 2}(r e^{i\varphi}) d\varphi$$
$$\leqq \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \left\{ |u(r, \varphi)| \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} h^{\star 2}(e^{i\varphi}) \frac{1-r^2}{1-2r\cos(\theta-\varphi)+r^2} d\theta \right\} d\varphi,$$

$h^\star(z)$ étant la plus petite majorante harmonique de la fonction subharmonique $\psi(z)|^{s/2}$ [$f(z) = B(z)\psi(z)$, $B(z)$ étant la fonction de Blaschke].

D'après la supposition

$$(3) \qquad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} |u(r, \varphi)| d\varphi < M \qquad (M = \text{const.}),$$

et la fonction

$$(4) \qquad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} h^{\star 2}(e^{i\theta}) \frac{1-r^2}{1-2r\cos(\theta-\varphi)+r^2} d\theta = P(r, \varphi)$$

est une fonction uniformément et absolument continue dans l'intervalle $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Par suite de

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \mathrm{P}(r, \varphi)\, d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} h^{*2}(e^{i\theta})\, d\theta < \mathrm{C},$$

on a aussi

$$\left|\int_{\mathrm{E}} \mathrm{P}(r, \varphi)\, d\varphi\right| < \varepsilon, \qquad m(\mathrm{E}) \leq \eta(\varepsilon),$$

ε et η étant des nombres suffisamment petits et $\mathrm{E} \subset [0, 2\pi]$, c'est-à-dire $\mathrm{P}(r, \varphi)$ satisfait à la condition nécessaire et suffisante pour la continuité uniforme et absolue dans l'intervalle $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Donc, $\mathrm{P}(r, \varphi)$ est une fonction continue dans l'intervalle $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, c'est-à-dire

(5) $$|\mathrm{P}(r, \varphi)| \leq \mathrm{Q} = \text{const.}, \qquad (0 \leq \varphi \leq 2\pi).$$

D'après les relations (2), (3), (4) et (5) on obtient

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} |u(r, \varphi)|\,|f(z)|\, d\varphi \leq \mathrm{MQ},$$

et, en tenant compte de (1), on en conclut que la fonction

$$\alpha_0 a_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu b_\nu z^\nu$$

est bornée; il s'ensuit que la fonction $\mathrm{F}(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu b_\nu z^\nu$ est bornée dans l'intérieur du cercle-unité; alors, d'après le théorème de Fatou, $\mathrm{F}(z)$ a dans presque tous les points de la circonférence $|z| = 1$ des valeurs limites bien déterminées.

Remarque 1. — Puisqu'une fonction harmonique que l'on peut représenter par l'intégrale de Poisson-Stieltjes peut être représentée comme la différence de deux fonctions harmoniques positives, on obtient, par conséquent, le corollaire suivant du théorème cité :

Corollaire 1. — *La résultante* $\mathrm{F}(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu b_\nu z^\nu$ *de la fonction* $f(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu z^\nu$ *appartenant à la classe* $\mathrm{H}_\delta (0 < \delta < 1)$ *et de la fonction* $g(z)$ *qui est la différence de deux fonctions* $g_1(z)$ *et* $g_2(z)$ *holomorphes pour* $|z| < 1$ *et ayant les parties réelles positives, possède dans presque tous les points de la circonférence* $|z| = 1$ *des valeurs limites bien déterminées.*

Remarque 2. — Si la fonction harmonique $u(r, \varphi)$ est positive dans l'intérieur du cercle-unité, il est alors évident qu'elle satisfait à la condition (3) et que $\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} u(r, \varphi)\, d\varphi = \alpha_0$. Par conséquent, on a

Corollaire 2. — *La résultante* $\mathrm{F}(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu b_\nu z^\nu$ *de la fonction* $f(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu z^\nu$

appartenant à la classe $H_\delta(0 < \delta < 1)$ *et de la fonction* $g(z)$ *dont la partie réelle est positive et qui est définie par la série* $g(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu z^\nu$, *convergente dans le cercle-unité, a dans presque tous les points du contour de ce cercle des valeurs limites bien déterminées.*

Puisque toute fonction holomorphe dans le cercle-unité et ayant la partie réelle positive appartient à la classe $H_\delta(0 < \delta < 1)$, le corollaire précédent peut être formulé de la façon suivante :

COROLLAIRE 2′. — *La résultante de deux fonctions appartenant toutes deux à la classe* $H_\delta(0 < \delta < 1)$ *a des valeurs limites dans presque tous les points de la circonférence* $|z| = 1$.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1441.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Équations aux dérivées partielles intégrables par séparation des variables.* Note (*) de M. **Nicolas Saltykow**, présentée par M. Joseph Pérès.

Exposé d'une nouvelle méthode de recherche des équations de la dynamique intégrables par séparation. On épuise aisément toutes les équations jouissant de ladite propriété. Dans le cas des n variables indépendantes, le nombre d'équations requises est $2^{\frac{n(n-1)}{1.2}}$. Elles s'obtiennent par l'intégration d'équations linéaires aux dérivées partielles.

Le problème d'intégration par séparation avait attiré toujours l'attention des géomètres et, à présent, il est à l'ordre du jour, grâce aux problèmes d'intégration de l'équation de Schrödinger de la physique quantique. Considérons les conditions connues de G. Morera et T. Levi Civita d'intégrabilité par séparation de l'équation aux dérivées partielles

$$F(x_1, x_2, \ldots, x_n, p_1, p_2, \ldots, p_n) = 0, \qquad p_i = \frac{\partial z}{\partial x_i}, \tag{1}$$

en les mettant sous la forme suivante :

$$D\left(\frac{F, F_k/F_{n+k}}{x_i, p_i}\right) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, k-1, k+1, \ldots, n),$$

pour toutes les valeurs de l'indice k, à partir de 1 jusqu'à n, F_k et F_{n+k} désignant respectivement les dérivées partielles $\partial F/\partial x_k$ et $\partial F/\partial p_k$.

La question fut posée de chercher la forme générale de toutes les équations (1) intégrables par séparation et, tout en particulier, celles d'Hamilton-Jacobi de la Dynamique. Les solutions données par T. Levi Civita (1), B. Burgatti (2) et Dell'Acqua (3) se sont montrées insuffisantes (4).

Il s'agit dans les lignes qui vont suivre de généraliser la solution ([5]), antérieurement étudiée de l'équation (1), sur les équations de la Dynamique de la forme la plus générale. Remplaçant dans l'équation (1) la fonction F par celle caractéristique H, où l'on a

$$H \equiv \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} A_{ik} p_i p_k + U,$$

$A_{ik} \equiv A_{ki}$, A_{ik} et U étant des fonctions des variables indépendantes, on va traiter les conditions citées de G. Morera et T. Levi Civita correspondantes à titre d'équations aux dérivées partielles du second ordre de la fonction inconnue H. Cela étant, il est aisé de remplacer le système correspondant d'équations distinctes de G. Morera et T. Levi Civita aux dérivées partielles du second ordre de la fonction inconnue H par un nouveau système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre de la fonction H et de n nouvelles fonctions auxiliaires. On définira ces dernières par les relations : $F_k/F_{n+k} = \varphi_k$, $(x = 1, 2, \ldots, n)$. Le système correspondant va s'écrire de la manière suivante :

$$\text{(I)} \qquad \frac{\partial \varphi_r}{\partial x_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \varphi_r}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial x_i} = 0, \qquad (i = r+1, r+2, \ldots, n;\ r = 1, 2, \ldots, n-1),$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{\partial H}{\partial x_k} - \varphi_k \frac{\partial H}{\partial p_x} = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, n).$$

Le nombre d'équations distinctes obtenues égale à

$$N + n = \frac{n(n+1)}{2}, \qquad N = \frac{n(n-1)}{2}.$$

Considérant ces dernières équations comme aux dérivées partielles du premier ordre par rapport à la fonction inconnue H, on obtient des conditions d'involution représentant les relations qui doivent vérifier les coefficients des équations (I) et (II), qui s'expriment par les fonctions auxilliaires introduites φ_k. Si le nombre d'équations (I)-(II) est supérieur à celui des dérivées de la fonction H, on tire du système (I)-(II) des relations nouvelles entre les coefficients des dérivées de la fonction H, que doivent encore vérifier les fonctions φ_k.

Le système en question (I)-(II) jouit des propriétés remarquables, car il admet des solutions singulières annulant les coefficients des dérivées de H, dans les équations (I).

Les considérations exposées permettent d'établir une méthode analytique pour chercher toutes les équations requises par un algorithme bien déterminé, tandis que les équations connues, jusqu'à présent, de la Dynamique intégrables par séparation ont été trouvées dans des cas particuliers, grâce à l'intuition remarquable des leurs auteurs. De cette manière il ne pouvait pas être question d'épuiser, par leurs procédés, toutes les équations possibles.

Cela étant, revenant aux solutions distinctes du système (I)-(II), il est possible, à présent, de les épuiser toutes, en les classant d'une manière générale et étudiant les différents types des solutions qui se présentent.

Le nombre d'équations (I) étant égal à N, nous allons appeler les solutions singulières du système (I)-(II) de la classe S, conformément au nombre S' d'équations (I) qui vont être annulées identiquement, en égalant à zéro les coefficients des dérivées de la fonction H. Il n'y a donc qu'une seule solution singulière de classe N. L'équation (1) n'admettra, par conséquent, qu'un seul type correspondant d'équations intégrables par séparation des variables.

Les solutions singulières du système (I)-(II) annulant identiquement les coefficients des équations (I), sauf une d'entre elles, seront dites singulières de classe $N-1$. Il est évident que le nombre de ces dernières solutions est égal à N; et l'équation correspondante (1) possédera N types d'équations intégrables par séparation des variables. Procédant d'une manière analogue, on va énumérer le nombre total des différents types d'équations intégrables cherchées. Désignant ce nombre par Σ_n, dans le cas des n variables indépendantes, on l'exprime de la manière suivante :

$$\Sigma_n = 1 + N + \frac{N(N-1)}{1.2} + \ldots + \frac{N(N-1)\ldots(N-K+1)}{K!} + \ldots + N + 1,$$

où l'on a toujours $N = n(n-1)/1.2$. Cette formule s'applique à partir de $n > 2$ et l'on aura évidemment : $\Sigma_n = 2^{\frac{n(n-1)}{2}}$. Le nombre des types d'équations intégrables par séparation des variables s'accroît en même temps que celui des variables indépendantes, comme on le constate par le tableau suivant pour quatre premières valeurs de n

n	2	3	4	5
N	1	3	6	10
Σ_n	3	8	64	1024

Cependant les nombres de P. Burgatti correspondant à ceux de Σ_n, sont les suivants :

3, 4, 5, 6.

Cette distinction énorme entre des nombres des deux dernières lignes s'explique aisément par les raisons qui ont été exposées plus haut.

Posons enfin, à titre d'exemple $n = 10$; on aura immédiatement

$$N = 45, \qquad \Sigma_{10} = 2^{45} = (512)^5 = 35\,184\,372\,088\,832.$$

Il est utile d'observer que toutes les équations obtenues, on peut l'affirmer *a priori*, sont distinctes entre elles. Cela résulte, de la théorie classique des intégrales d'équations linéaires aux dérivées partielles du premier ordre.

La solution donnée de recherche des équations intégrables par séparation

se ramène, d'après ce que l'on vient de dire, à l'intégration des équations linéaires aux dérivées partielles du premier ordre. En abordant les applications on verra immédiatement, sans difficulté, que la recherche de la fonction H se ramène au calcul des coefficients A_{ik} et U ainsi que des fonctions φ_k par des procédés qui sont accessibles.

(*) Séance du 16 avril 1956.
(1) *Math. Ann.*, B. **49**, 1904, p. 383.
(2) *Rend. della Academia dei Lincei*, **20**, Ser. 1, Roma, 1911, p. 108.
(3) *Rend. del. Circolo Math. di Palermo*, **33**, 1912, p. 341.
(4) N. Saltykow, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 676. *Travaux du IV*[e] *Congrès des Organisations académiques russes*, Belgrade, 1929.
(5) N. Saltykow, *Bull. Acad. Serbe des Sciences*, Cl. math. et nat. n° 7, Belgrade, 1941.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Quelques propriétés de la solution d'un problème singulier à un paramètre.* Note (*) de M. **Pierre Brousse**, présentée par M. Joseph Pérès.

Résolution d'un problème de Dirichlet singulier et étude de la solution. Les valeurs frontière peuvent être discontinues. Les théorèmes d'existence et d'unicité exigent que la solution possède des propriétés particulières dans le voisinage de la ligne singulière.

1. L'équation est

$$(E_\Phi) \qquad \Delta\Phi(x, y) - \frac{\lambda}{y^2}\Phi(x, y) = 0$$

la constante réelle λ étant prise dans l'intervalle $\lambda > \lambda_0$, $(\lambda_0 \geqq -1/4)$. Le domaine D associé est contigu à Ox; il est borné, connexe et tout entier dans le demi-plan $y > 0$; la partie de sa frontière située dans ce demi-plan est Γ, celle située sur Ox (formée de segments d'extrémités A_i) est $[\Delta]$. Afin de simplifier la rédaction des hypothèses, nous supposons que dans le voisinage de chaque point A_i, Γ est à l'intérieur d'un angle de sommet A_i dont les côtés ont pour angles polaires ε et $\pi - \varepsilon$, ($\varepsilon > 0$, arbitrairement petit).

2. A la lumière de certains résultats *d'impossibilité* (fonction frontière $\not\equiv 0$ sur $[\Delta]$, $\lambda > 0$) et *d'indétermination* (fonction frontière $\equiv 0$ sur $[\Delta]$, $-1/4 < \lambda < 0$) nous faisons les hypothèses suivantes :

a. La fonction frontière $\varphi(P)$ est donnée uniquement sur Γ; elle est continue sauf en un nombre fini de discontinuités de première espèce S_j; dans le voisinage de chaque point A_i on a

$$\varphi(P) = O(A_i P)^{-\mu_0}, \qquad \left(\mu_0 = \frac{1 + \sqrt{1 + 4\lambda_0}}{2}\right)$$

b. Nous cherchons une intégrale $\Phi(\lambda \mid M)$ de (E_Φ), régulière dans D, prenant

la valeur $\varphi(P)$ en tout point de Γ où cette fonction est continue, et qui soit

$$o\left(\mathrm{Log}\frac{1}{S_j M}\right), \qquad \text{en tout } S_j,$$

$$O(A_i M)^{-\mu}, \quad \left(\mu = \frac{1+\sqrt{1+4\lambda}}{2}\right), \qquad \text{en tout } A_i,$$

$$o(y^{\delta}), \quad \left(\delta = 0 \text{ pour } \lambda \geqq 0,\ \delta = 1-\mu \text{ pour } -\frac{1}{4} < \lambda < 0\right), \qquad \text{sur } \Delta.$$

3. Le problème de Dirichlet $\mathfrak{D}_\lambda$ défini par les conditions précédentes *a une solution unique* $\Phi(\lambda \mid M)$. D'où, en particulier, l'existence d'une fonction de Green unique $G(\lambda \mid P, M)$, (M, pôle; $P(\xi, \eta)$); [si l'on n'imposait pas la condition supplémentaire $G(\lambda \mid P, M) = o(\eta^{\delta})$, il y aurait, pour $-(1/4) < \lambda < 0$, une infinité de fonctions de Green]. Pour une même $\varphi(P)$, les solutions $\Phi(\lambda \mid M)$, $\Phi(\lambda' \mid M)$ des problèmes $\mathfrak{D}_\lambda$, $\mathfrak{D}_{\lambda'}$ vérifient la relation intégrale

$$\text{(R)} \qquad \Phi(\lambda \mid M) - \Phi(\lambda' \mid M) = \frac{\lambda' - \lambda}{2\pi} \iint_D \frac{\Phi(\lambda' \mid P)\, G(\lambda \mid P, M)}{\eta^2}\, d\xi\, d\eta$$

dont le noyau n'est pas de carré sommable. Quand on connaît la solution pour une valeur de λ (par exemple la solution harmonique) on a donc la solution pour toute autre valeur de λ et cela de *deux façons différentes* : par une quadrature et par la résolution d'une équation intégrale.

4. Nous donnons maintenant quelques propriétés de la solution $\Phi(\lambda \mid M)$ lorsque λ varie.

Dans le cas particulier où $\varphi(P)$ a un signe constant $|\Phi(\lambda \mid M)|$ est une fonction décroissante de λ en tout point de D.

$\varphi(P)$ étant désormais quelconque, lorsque λ augmente indéfiniment, $\Phi(\lambda \mid M)$ tend vers zéro uniformément dans tout domaine complètement intérieur à D.

Les fonctions de Green $G(\lambda \mid P, M)$, $G(\lambda' \mid P, M)$ vérifient la relation (R). On en déduit que $G(\lambda \mid P, M)$ est une fonction décroissante de λ. On généralise ainsi un résultat connu : ici, le coefficient λ/y^2 est infini sur [Δ], il peut même *être négatif dans* D.

Dans tout domaine complètement intérieur à D, $\Phi(\lambda \mid M)$ est une fonction de λ uniformément continue et sa dérivée

$$\frac{\partial \Phi(\lambda \mid M)}{\partial \lambda} = -\frac{1}{2\pi} \iint_D \frac{\Phi(\lambda \mid P)\, G(\lambda \mid P, M)}{\eta^2}\, d\xi\, d\eta$$

est atteinte uniformément.

Enfin, la relation (R) ramène la question de l'existence de la dérivée normale de $\Phi(\lambda \mid M)$ sur Γ à celle de l'existence de la dérivée normale de la solution harmonique.

(*) Séance du 16 avril 1956.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonctions aléatoires à corrélation linéaire.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Jacques Hadamard.

L'objet de la présente Note est de préciser quelques propriétés des fonctions aléatoires de différentes classes considérées dans une Note antérieure ([1]), et notamment les relations entre ces classes. En outre une erreur commise au n° 2 de la dite Note sera corrigée.

1. Désignons par C la classe des fonctions aléatoires représentables par la formule

$$(1)\qquad \Phi(t)=\Phi_1(t)+\Phi_2(t)=\int_0^t F(t,u)\,dX(u)+\int_0^t G(t,u)\,dY(u)\qquad (t>0),$$

$X(u)$ et $Y(u)$ étant définis comme dans notre précédente Note, et F et G étant de vraies fonctions; $\Phi(t)$ est donc une fonctionnelle linéaire certaine de $X(u)+Y(u)$.

En supposant au contraire que $F(t, u)$ soit une σ-fonction de u ([2]), on définit une classe plus générale C′. Ainsi une fonction $\Phi_1(t)$ dont toutes les valeurs sont indépendantes les unes des autres appartient à C′, mais pas à C. On peut encore généraliser en supposant que $G(t, u)$ puisse aussi être une fonction symbolique (qui ne serait pas nécessairement une σ-fonction). Mais on ne peut guère parler de l'ensemble des fonctions ainsi définissables comme d'une classe bien définie. La difficulté est la même que si l'on parlait de l'ensemble des séries sommables sans définir l'ensemble des procédés de sommation considérés.

2. Une fonction de la classe C est toujours à corrélation linéaire indirecte, puisqu'elle est une fonctionnelle linéaire certaine de $X(u)+Y(u)$; mais, même s'il s'agit d'une représentation propre, elle n'appartient pas nécessairement à la classe Γ des fonctions à corrélation linéaire. Si par exemple $F(t, u)=1$, $G(t, u)=t-u$, et si $\Phi_1(t)=X(t)$ et $\Phi'_2(t)=Y(t)$ sont respectivement la fonction de Wiener et celle de Poisson, on voit aisément que $\Phi(t)$ n'appartient pas à Γ, et aussi que cette fonction n'admet aucune représentation canonique ([3]). Inversement, une fonction dont toutes les valeurs sont indépendantes appartient à Γ, mais non à C. Le premier de ces deux exemples montre que, contrairement à une affirmation de notre précédente Note (fin du n° 2), une fonction $\Phi(t)$ définie par une représentation propre peut n'admettre aucune représentation canonique.

Pour que la représentation (1) de $\Phi(t)$ soit canonique, il est évidemment nécessaire et suffisant que la donnée de $\Phi(u)$ dans $(0, t)$ y détermine $\Phi_1(u)$ et $\Phi_2(u)$, et que les représentations de $\Phi_1(t)$ et $\Phi_2(t)$ soient séparément canoniques. L'exemple précédent montre que, même dans le cas d'une représentation propre, la première de ces conditions peut n'être pas vérifiée. Elle l'est

par contre évidemment si, $F(t, u)$ et $G(t, u)$ étant continus, $G(t, t)$ n'est jamais nul. En effet dans ce cas les sauts de $\Phi(t)$, au facteur $G(t, t)$ près, sont ceux de $Y(t)$, et déterminent cette fonction, et par suite aussi $\Phi_2(t)$. Plus généralement, si Y a un saut α au point u, $\Phi(t>u)$ comprend le terme $\alpha G(t, u)$. Que $G(u, u)$ soit nul ou non, si la représentation est propre, des conditions supplémentaires peu restrictives, dont nous indiquerons une forme possible dans un travail plus développé, et dont l'oubli a causé l'erreur signalée ci-dessus, suffisent pour que les autres termes de $\Phi(t)-\Phi(u)$ soient presque sûrement $o[G(t, u)]$ quand $t-u \downarrow 0$, et que par suite

$$(2) \qquad \Pr\left\{\alpha = \lim_{t \searrow u} \frac{\Phi(t)-\Phi(u)}{G(t, u)} \text{ pour tout } u>0\right\} = 1.$$

Dans ces conditions, la donnée de $\Phi(u)$ dans $(0, t)$ y détermine tous les sauts α de $Y(u)$, et par suite aussi cette fonction, et $\Phi_2(t)$, donc aussi $\Phi_1(t)$. Il suffit alors que la représentation de $\Phi_1(t)$ soit canonique pour que celle de $\Phi(t)$ le soit aussi, et l'on est ramené à l'étude de $\Phi_1(t)$, pour laquelle nous renvoyons au chapitre 4 de notre Mémoire de Berkeley cité dans notre précédente Note.

3. Dans la note [2] de la dite Note, nous avons indiqué une condition nécessaire pour que $\Phi(t)$ soit à corrélation linéaire complète. Elle n'est pas suffisante, et la condition nécessaire et suffisante est la suivante : l'axe des t (ou plus généralement l'espace des t) doit pouvoir être divisé en deux ensembles complémentaires $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ (dont un peut être vide), et il doit exister un ensemble de variables aléatoires U_x toutes indépendantes les unes des autres, de manière que : dans $\mathcal{E}_1$, $\Phi(t)$ est une fonction aléatoire laplacienne, indépendante des U_x; en chaque point de $\mathcal{E}_2$, $\Phi(t)$ est un nombre certain ou une fonction linéaire certaine d'un seul des U_x.

Une condition moins restrictive consiste à supposer qu'entre deux valeurs X et Y de $\Phi(t)$, on a toujours les relations $Y \sim aX+U$, $X \sim bY+V$, U étant indépendant de X, V de Y, et le signe $\sim$ indiquant l'équivalence en loi. Nous dirons dans ce cas qu'il y a corrélation linéaire réciproque entre la loi de X et celle de Y. Cette corrélation peut être réalisée sans que X et Y soient fonctions linéaires certaines l'un de l'autre, ou bien indépendants, et la condition nécessaire et suffisante pour qu'une variable aléatoire X puisse être ainsi en corrélation réciproque avec une autre variable Y est qu'elle puisse être mise sous la forme $\Sigma k^n U_n$ ($0<k^2<1$; les U_n indépendants et ayant une même loi non indécomposable; à cette dernière restriction près, il s'agit d'une classe de loi déjà considérée par M. Loève).

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1575.

(2) A propos des σ-fonctions, qui peuvent évidemment être définies dans un espace quelconque, signalons qu'elles forment un espace de Hilbert complet. Cette remarque est due à L. Schwartz.

(3) Il semble d'ailleurs que les fonctions de Γ peuvent seules avoir une représentation

canonique. Mais nous ne pouvons pas l'affirmer. Il peut arriver que, Φ étant fonction linéaire de X et Y, X et Y soient tous les deux déterminés par la donnée de Φ, sans être fonctions linéaires de Φ (exemple $\Phi = X + Y\sqrt{2}$, X et Y entiers). Il s'agirait de montrer qu'une circonstance analogue n'empêche pas de déduire de « pour tout $t > 0$, $X(u)$ et $Y(u)$ sont déterminés dans $(0, t)$ par les valeurs de $\Phi(u)$ dans cet intervalle » que « $X(u)$ et $Y(u)$ dépendent linéairement de ces valeurs. »

ÉLASTICITÉ. — *Sur les vibrations latérales d'une poutre chargée.* Note de M. **Henri Pailloux**, présentée par M. Henri Beghin.

Une méthode générale, donnée antérieurement par l'auteur dans le cas des charges réparties, est étendue au cas des charges isolées.

Nous avons exposé [1] une méthode générale de mise en équations du mouvement des systèmes matériels dont la position la plus générale faisait intervenir des fonctions arbitraires, au lieu des paramètres habituels de Lagrange. Une restriction que nous avions apportée, afin d'utiliser le langage classique, supposait que nous avions affaire à une répartition continue de charges, en excluant donc les charges isolées. Sans entrer dans une théorie générale, montrons sur un exemple que la méthode s'étend très facilement au cas où interviennent des charges isolées.

Une poutre droite, possédant un plan de symétrie vertical qui contient la fibre moyenne, repose sur deux appuis simples situés à ses extrémités, $x = 0$ et $x = l$. Cette poutre supporte une masse isolée m, fixée à la poutre au point d'abscisse constante a. Proposons-nous de mettre en équations le mouvement de l'ensemble, en l'absence de forces extérieures autres que les réactions d'appuis. Nous désignons par $u(x, t)$ la déflexion de la poutre au point d'abscisse x, à l'instant t.

La force vive du système et son potentiel de forme

$$2\mathrm{T} = \int_0^l \rho S u_t'^2(x, t)\,dx + m u_t'^2(a, t), \qquad 2\varpi = \int_0^l \mathrm{EI}\, u_{x^2}''^2\,dx,$$

vont permettre cette mise en équations en utilisant l'intégrale d'Hamilton [2]

$$\int_{t_0}^{t_1} (\delta\mathrm{T} - \delta\varpi)\,dt$$

qui doit être nulle quels que soient les deux instants t_0 et t_1, pourvu qu'à ces instants le déplacement virtuel δu soit nul.

Nous calculons donc les deux variations

$$\delta\varpi = [\mathrm{EI}\,u_{x^2}''\,\delta u_x' - (\mathrm{EI}\,u_{x^2}'')_x'\,\delta u]_0^l + \int_0^l (\mathrm{EI}\,u_{x^2}'')_{x^2}''\,\delta u\,dx$$

$$\delta\mathrm{T} = \int_0^l \rho S u_t'\,\delta u_t'\,dx + m u_t'(a, t)\,\delta u_t'(a, t).$$

Nous en déduisons

$$\int_{t_0}^{t_1} \delta \mathrm{T}\, dt = \left[\int_0^l \rho \mathrm{S} u'_t \,\delta u\, dx + m u'_t(a, t)\,\delta u \right]_{t_0}^{t_1} - \int_{t_0}^{t_1} \left[\int_0^l \rho \mathrm{S} u''_{t^2} \delta u\, dx + m u''_{t^2}(a, t)\,\delta u \right] dt.$$

$$\int_{t_0}^{t_1} \left\{ \int_0^l [\rho \mathrm{S} u''_{t^2} + (\mathrm{EI} u''_{x^2})''_{x^2}]\,\delta u\, dx + [\mathrm{EI} u''_{x^2}\,\delta u'_x - (\mathrm{EI} u''_{x^2})'_x\,\delta u]_0^l + m u''_{t^2}(a, t)\,\delta u(a, t) \right\} dt = 0.$$

Dans la partie tout intégrée, obtenue grâce à une intégration par parties, il faut tenir compte du saut des termes dans le passage par la valeur $x = a$. En notant par les indices g et d les valeurs prises par une expression à gauche et à droite de la valeur $x = a$, le crochet devient

$$\{ [\mathrm{EI} u''_{x^2}\,\delta u'_x - (\mathrm{EI} u''_{x^2})'_x\,\delta u]_d^g + m u''_{t^2}\,\delta u \}_{x=a}.$$

Jusqu'ici le choix de δu est arbitraire. Prenons donc δu nul partout, sauf au voisinage de $x = a$. On peut ainsi faire en sorte que l'intégrale soit aussi petite que l'on veut, et par suite, le terme intégré doit être nul.

Négligeons l'effet de l'effort tranchant, ce qui revient à supposer u''_{x^2} et $\delta u'_x$ continus; après division par $\delta u(a, t)$ qui est arbitraire, on obtient.

$$m u''_{t^2} = [(\mathrm{EI}''_{x^2})'_x\,\delta u]_d^g \qquad \text{pour} \quad x = a.$$

Revenons à la condition générale conséquence de l'intégrale d'Hamilton, mais il manque la partie tout intégrée dont nous venons de démontrer qu'elle est nulle. Un raisonnement bien connu conduit à l'équation

$$(\mathrm{EI} u''_{x^2})''_{x^2} = \rho \mathrm{S} u''_{t^2}.$$

C'est l'équation classique des vibrations libres latérales d'une poutre. Elle est évidemment valable partout, à l'exception du point d'abscisse $x = a$.

Si nous considérons maintenant un tronçon de poutre très court, qui contient la section d'abscisse a, l'équation de son mouvement fait intervenir les efforts tranchants $+\mathrm{T}_d$ et $-\mathrm{T}_g$:

$$m u''_{t^2} = [\mathrm{T}]_g^d = [-(\mathrm{EI} u''_{x^2})'_x]_g^d.$$

Cette dernière valeur est obtenue en rappelant les relations existant entre l'effort tranchant T, le moment fléchissant M, et la déflexion u :

$$\mathrm{T} = \frac{\partial \mathrm{M}}{\partial x}, \qquad \mathrm{M} = -\mathrm{EI} u''_{x^2}.$$

La méthode générale de mise en équations [2] s'applique donc même s'il intervient des charges isolées. Sous la forme de l'intégrale d'Hamilton, et sous les formes qui en dérivent, elle est particulièrement propice à l'utilisation des méthodes d'approximation. Cette remarque est intéressante dans l'étude des

petits mouvements où l'on évite ainsi l'introduction des équations aux dérivées partielles, en introduisant seulement des équations différentielles ou même des systèmes de Cramer.

L'introduction des charges isolées peut, bien entendu, être faite non seulement dans le cas des poutres, mais aussi dans le cas de l'Élasticité.

(1) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 59, p. 213 et suiv., en particulier p. 225.
(2) *Ibid.*, p. 224.

RADIOASTRONOMIE. — *Mesure de l'absorption atmosphérique sur* 9350 Mhz *utilisant le rayonnement radioélectrique solaire.* Note (*) de MM. **Pierre André**, **Ilya Kazes** et **Jean-Louis Steinberg**, transmise par M. André Danjon.

Le rayonnement solaire sur 9350 Mhz subit une atténuation au cours du coucher de l'astre. Une partie seulement de cette atténuation peut s'interpréter par l'absorption due à l'oxygène et à la vapeur d'eau atmosphériques ; il reste un résidu d'environ 35 % inexpliqué.

En utilisant un radiotélescope décrit précédemment, de nouvelles mesures du rayonnement radioélectrique du Soleil ont été faites au voisinage du coucher de l'astre (1). L'ouverture à demi-puissance du diagramme de réception de l'antenne mesurée en utilisant le Soleil comme source est de 87'. Le miroir, monté en équatorial, est entraîné d'un mouvement uniforme. La réfraction atmosphérique (1) nécessite des corrections de pointage qui sont assurées manuellement.

Si $S(h)$ est l'intensité du rayonnement reçu lorsque l'antenne est pointée sur le Soleil à une certaine hauteur h et $C(h)$ cette intensité lorsque l'antenne est pointée sur le ciel à la même hauteur h, la présence de l'atténuation atmosphérique se traduit, quand h diminue par une diminution de $S(h)$ et une augmentation de $C(h)$ (2). On peut montrer que la différence $S(h) - C(h)$ est proportionnelle à l'atténuation $\exp \tau(h)$ introduite par l'atmosphère traversée d'épaisseur optique $\tau(h)$.

On peut donc écrire

$$\tau(h) = -\log_e[S(h) - C(h)] + \text{const.}$$

Dans cette formule, le rayonnement du sol s'élimine; d'autre part, le rayonnement galactique sur cette fréquence est considéré comme négligeable.

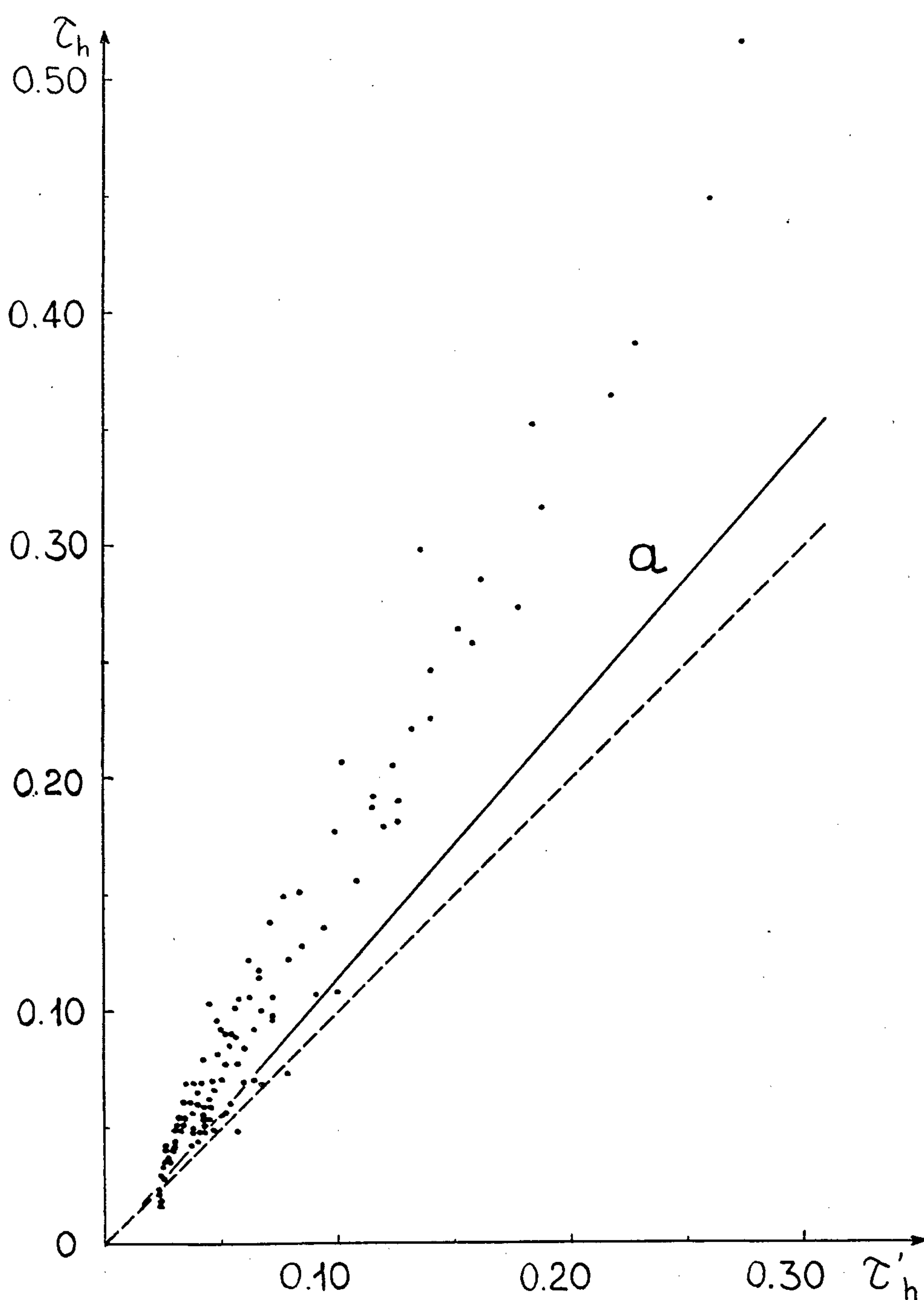
On peut, d'autre part, calculer théoriquement l'absorption due à l'oxygène et à la vapeur d'eau de l'atmosphère; les coefficients d'absorption γ correspondants ont été calculés par J. H. van Vleck (3). Nous nous sommes bornés à intégrer l'épaisseur optique $\tau(h)$ suivant un rayon rectiligne provenant du

Soleil réel à l'instant considéré suivant la formule

$$\tau(h) = \int_0^H \frac{\gamma(H)\,dH}{\sqrt{\mathrm{Sin}^2 h + \frac{2H}{a}}},$$

où H est l'altitude de la couche absorbante et a le rayon de la Terre. Les valeurs de la pression, de la température et du degré hygrométrique pour une altitude donnée qui sont nécessaires aux calculs du coefficient d'absorption étaient fournis par des sondages de la Météorologie Nationale.

On a porté sur la figure la valeur de l'épaisseur optique $\tau(h)$ observée en



Valeurs de l'épaisseur optique observée $\tau(h)$ en fonction de l'épaisseur optique calculée $\tau'(h)$ d'après les formules de van Vleck. L'origine des ordonnées est arbitraire.

Courbe a : épaisseurs optiques calculées d'après les formules de Schulkin portées en fonction des valeurs de van Vleck.

fonction de l'épaisseur optique $\tau'(h)$ calculée théoriquement, pour l'ensemble des mesures effectuées du 17 au 20 janvier 1955 pour différentes hauteurs du Soleil variant de 2 à 20° environ au-dessus de l'horizon. On constate que l'atténuation observée se comporte en première approximation comme l'absorption calculée mais correspond à un coefficient d'absorption apparent environ 50 % supérieur à celui que donne la théorie de van Vleck.

M. Schulkin ([4]) a récemment proposé une expression du coefficient d'absorption par la vapeur d'eau différente de celle donnée par van Vleck et qui s'appuie sur des déterminations expérimentales. Elle conduit à des valeurs plus grandes des épaisseurs optiques; celles-ci sont indiquées sur la figure 1 par la droite *a*. On voit que l'atténuation observée est encore supérieure à celle que l'on déduit des formules de Schulkin.

L'écart qui subsiste ne peut pas être attribué aux approximations qui entrent dans les calculs; peut-être est-il lié à un phénomène de diffusion atmosphérique.

(*) Séance du 16 avril 1956.
([1]) I. KAZES et J.-L. STEINBERG, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 493.
([2]) R. H. DICKE, R. BERINGER, R. L. RYHLE et A. B. VANE, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 240.
([3]) *Phys. Rev.*. 71, 1947, p. 413 et 425.
([4]) *N. R. L.*, Report 3843, 1951.

ASTROPHYSIQUE. — *Les étoiles variables à longue période à spectre composite*. Note (*) de M. **Charles E. R. Bruce**, transmise par M. Frederick J. M. Stratton.

La théorie « décharge électrique » des étoiles variables à longue période pourrait expliquer certains aspects des spectres de ces étoiles, aspects sur lesquels l'attention a été attirée dans des Notes récentes.

Dans deux Notes récentes ([1a]), ([1b]), l'auteur a proposé une théorie des étoiles variables à longue période, qui peut fournir une explication des caractéristiques spectrales sur lesquelles M. Tcheng Mao-Lin et M[lle] Marie Bloch ([2]), ainsi que M. J. Gauzit ([3]) ont attiré l'attention dans des Notes récentes. Les températures des atmosphères de ces étoiles atteignent des valeurs minima qui sont si faibles qu'elles donnent lieu à la formation de particules solides ([4]). L'impact de telles particules, tant au laboratoire qu'au cours des tempêtes de sable et de poussière et dans les nuages orageux, conduit, ainsi qu'on le sait, à la production de charges électriques. Lorsque ces charges se trouvent séparées sous l'action de forces gravitationnelles, elles peuvent provoquer la formation de champs électriques suffisamment intenses pour donner lieu à des décharges élec-

triques, dans l'air à la pression atmosphérique, soit dans les tempêtes de sable et les orages, soit dans les matières éjectées par les volcans. L'auteur suggère que c'est dans cette suite de phénomènes : congélation atmosphérique, électrification statique, génération de champs électriques et neutralisation subséquente par décharges électriques, qu'il faut voir la cause des pulsations des étoiles variables à longue période et la présence de raies brillantes dans leurs spectres. Le caractère particulier des longues décharges traceuses, sur lesquelles l'auteur a attiré l'attention à propos des décharges traceuses de la foudre ([5]), explique l'élévation marquée qu'accuse le niveau d'excitation lorsque la décharge se propage vers l'extérieur, dans des zones de très faible densité. La théorie expliquerait ainsi l'apparition du spectre nébulaire de haute excitation, 100 à 200 jours après celle du spectre d'excitation plus faible ([1b]) « comme s'il résultait de la propagation d'ondes transitoires dans un milieu étendu » ([6]).

Dans la théorie proposée ci-dessus, ceci constitue précisément l'explication de l'association étroite entre les deux spectres, les ondes transitoires étant des ondes d'excitation électrique. Ainsi s'explique l'intermittence du spectre nébulaire, sur laquelle M. Mao-Lin et Mlle Marie Bloch ([2]) ont attiré l'attention. Il y a également là une explication de la libération graduelle des multiplets de Fe et d'autres raies de mutilation par absorption, puisque la décharge se propage vers l'extérieur et qu'elle émerge progressivement des régions basses et fortement absorbantes de l'atmosphère.

Dans ces étoiles et dans quelques novæ ([7]), ([8]), des raies d'absorption apparaissent du côté rouge par rapport aux raies d'émission. Dans la théorie de la décharge électrique, ces phénomènes sont attribués à un effet de contrainte magnétique, qui provoque un déplacement des parties extérieures d'une grande décharge, vers l'intérieur, vers l'axe, région dans laquelle la pression des gaz augmente notablement. Il se peut que cet effet explique l'augmentation de densité des gaz émissifs, augmentation inférée par M. Gauzit ([3]), ainsi que les rapides variations des intensités des raies spectrales que l'on constate sur certaines de ces étoiles et tout particulièrement sur BF Cygni ([9]), car à la fin de chaque cycle de décharges, les densités résiduelles de l'atmosphère sont très variables dans des régions extrêmement étendues ([1b]). Cette augmentation de pression axiale donne lieu à des jets gazeux le long des canaux de décharge, jets qui sont essentiellement orientés vers l'extérieur de l'atmosphère, et ces mouvements gazeux expliqueraient à leur tour le fait que le gradient de densité de ces étoiles est beaucoup plus faible que l'on ne pourrait le prévoir, même en tenant compte de la turbulence ([10]). Ces jets gazeux jouent un rôle important dans les décharges en laboratoire et il en est de même dans les décharges à grande échelle ici considérées, car la pression axiale s'accroît par rapport

au courant total dans la décharge ([11]). Ces jets axiaux, ainsi que l'action exercée par la décharge traceuse, qui court-circuite le champ électrique, exercent pour ainsi dire un effet de « pompage d'énergie », qui a pour conséquence un transfert de ces effets de génération d'énergie, depuis les basses régions de l'atmosphère, où la densité est relativement élevée, vers les régions extérieures, où la densité est très faible.

(*) Séance du 16 avril 1956.

([1]) C. E. R. BRUCE, (*a*) *Observatory*, **75**, 1955, p. 82; (*b*) *Phil. Mag.*, **46**, 1955, p. 1123.

([2]) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 164.

([3]) *Comptes rendus*, (*a*) **241**, 1955, p. 741; (*b*) **241**, 1955, p. 793.

([4]) P. W. MERRILL, *Spectra of long-period variable stars*, Chicago, University of Chicago Press, 1940, p. 98.

([5]) C. E. R. BRUCE, *Proc. Roy. Soc.*, A, **183**, 1944, p. 228.

([6]) L. H. ALLER, *Pub. Dom. Ap. Obs.*, 9, 1954, p. 353.

([7]) W. H. WRIGHT, *Pub. Lick. Obs.*, **14**, 1926, (Pt. II), p. 42.

([8]) W. MORGAN, *Ap. J.*, **83**, 1936, p. 252.

([9]) P. W. MERRILL, *Ap. J.*, **98**, 1943, p. 334.

([10]) O. WILSON, *Ap. J.*, **98**, 1943, p. 334.

([11]) P. L. BELLASCHI et R. C. MASON, *El. Eng.*, **56**, 1937, p. 1259.

RELATIVITÉ. — *Sur le potentiel électromagnétique créé par des particules chargées*. Note de M. **PHAM TAN HOANG**, présentée par M. Louis de Broglie.

Calcul du potentiel électromagnétique dans le cas quasi statique.

1. Dans l'espace-temps riemannien, dont nous désignons le tenseur métrique par $b_{\alpha\beta}$:

$$ds^2 = b_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta, \tag{1.1}$$

considérons le potentiel électromagnétique créé par un système de particules chargées $\overset{s}{P}(s=1, 2, \ldots, p)$. Ce potentiel, rapporté à un repère quelconque, a pour expression :

$$\varphi_\lambda = \sum_{s=1}^{p} \overset{s}{\varphi}_\lambda, \tag{1.2}$$

où

$$\overset{s}{\varphi}_\lambda = \overset{s}{\varphi}\, \overset{s}{u}_\lambda = \left(\overset{s}{e}/\overset{s}{r}\right) \overset{s}{u}_\lambda, \tag{1.3}$$

$\overset{s}{e}/\overset{s}{r}$ est le potentiel électromagnétique créé par la particule $\overset{s}{P}$ dans son repère propre, $\overset{s}{u}_\lambda$ est le vecteur vitesse unitaire de cette particule. Dans le repère propre, la particule étant au repos, le potentiel est purement électrique.

2. En faisant les développements suivants en fonction d'un paramètre ε :

$$(2.1)\quad \begin{cases} b_{00} = 1 + \varepsilon^2 \underset{2}{b}_{00} + \varepsilon^4 \underset{4}{b}_{00} + \ldots, \qquad b_{0i} = \varepsilon^3 \underset{3}{b}_{0i} + \varepsilon^5 \underset{5}{b}_{0i} + \ldots, \\ b_{ij} = -\delta_{ij} + \varepsilon^2 \underset{2}{b}_{ij} + \varepsilon^4 \underset{4}{b}_{ij} + \ldots, \\ (\text{indice grec} = 0,\ 1,\ 2,\ 3;\ \text{indice latin} = 1,\ 2,\ 3), \end{cases}$$

$$(2.2)\quad \overset{s}{e} = \varepsilon^2 \overset{s}{\underset{2}{e}} + \varepsilon^4 \overset{s}{\underset{4}{e}} + \ldots,$$

et portant (2.1) dans (1.1) on obtient avec l'hypothèse quasi statique :

$$(2.3)\quad ds^2 = \left(1 + \varepsilon^2 \underset{2}{b}_{00}\right)(dx^0)^2 - \delta_{ij}\, dx^i\, dx^j + O(\varepsilon^3).$$

Le vecteur vitesse unitaire $u^\lambda = dx^\lambda/ds$ peut être calculé à un ordre d'approximation quelconque. Si l'on se limite en ce qui concerne φ_λ aux termes du cinquième ordre, il suffit de considérer l'expression approchée suivante du ds^2 :

$$ds'^2 = \left(1 + \varepsilon^2 \underset{2}{b}_{00}\right)(dx^0)^2 - \delta_{ij}\, dx^i\, dx^j.$$

Sur la trajectoire d'univers de la particule $\overset{s}{P}$, de coordonnées $\left(x^0 = x^0,\ x^i = \overset{s}{\xi}{}^i\right)$ ce ds^2 approché est égal à :

$$ds'^2 = \left(1 + \varepsilon^2 \underset{2}{b}_{00}\right)(dx^0)^2 - \delta_{ij}\, d\overset{s}{\xi}{}^i\, d\overset{s}{\xi}{}^j,$$

ce qui donne, jusqu'au quatrième ordre :

$$(2.4)\quad \begin{cases} \overset{s}{u}{}^0 \simeq \dfrac{dx^0}{ds'} = \dfrac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2\left(\overset{s}{\beta}{}^2 - \underset{2}{b}_{00}\right)}}, \qquad \left(\varepsilon^2 \overset{s}{\beta}{}^2 = \delta_{ij} \dfrac{d\overset{s}{\xi}{}^i}{dx^0} \dfrac{d\overset{s}{\xi}{}^j}{dx^0}\right), \\ \overset{s}{u}{}^i \simeq \dfrac{d\overset{s}{\xi}{}^i}{ds'} = \dfrac{\varepsilon \overset{s}{\dot{\xi}}{}^i}{\sqrt{1 - \varepsilon^2\left(\overset{s}{\beta}{}^2 - \underset{2}{b}_{00}\right)}}, \qquad \left(\varepsilon \overset{s}{\dot{\xi}}{}^i = \dfrac{d\overset{s}{\xi}{}^i}{dx^0}\right). \end{cases}$$

On déduit de (2.4) et (2.1) les valeurs approchées des composantes covariantes :

$$\overset{s}{u}_\lambda = b_{\lambda\mu} \overset{s}{u}{}^\mu.$$

Substituant celles-ci dans l'expression de φ_λ, il vient

$$\varphi_\lambda = \sum_{s=1}^{p} \left(\varepsilon^2 \overset{s}{\underset{2}{\varphi}}_\lambda + \varepsilon^3 \overset{s}{\underset{3}{\varphi}}_\lambda + \varepsilon^4 \overset{s}{\underset{4}{\varphi}}_\lambda + \varepsilon^5 \overset{s}{\underset{5}{\varphi}}_\lambda\right) + O(\varepsilon^5),$$

$$(2.5)\quad \begin{cases} \overset{s}{\underset{2}{\varphi}}_0 = \overset{s}{\underset{2}{e}}/\overset{s}{r}, \\ \overset{s}{\underset{3}{\varphi}}_i = -\delta_{im} \overset{s}{\dot{\xi}}{}^m \left(\overset{s}{\underset{2}{e}}/\overset{s}{r}\right) = -\delta_{im} \overset{s}{\dot{\xi}}{}^m \overset{s}{\underset{2}{\varphi}}_0, \\ \overset{s}{\underset{4}{\varphi}}_0 = \overset{s}{\underset{4}{e}}/\overset{s}{r} + \dfrac{1}{2} \overset{s}{\underset{2}{\varphi}}_0 \left(\overset{s}{\beta}{}^2 + \underset{2}{b}_{00}\right), \\ \overset{s}{\underset{5}{\varphi}}_i = -\delta_{ij} \overset{s}{\dot{\xi}}{}^j \left(\overset{s}{\underset{4}{e}}/\overset{s}{r}\right) + \dfrac{1}{2} \overset{s}{\dot{\xi}}{}^j \overset{s}{\underset{2}{\varphi}}_0 \left[2 \underset{2}{b}_{ij} - \delta_{ij}\left(\overset{s}{\beta}{}^2 - \underset{2}{b}_{00}\right)\right] + \overset{s}{\underset{2}{\varphi}}_0 \underset{3}{b}_{i0}. \end{cases}$$

3. Ce sont les deux premières valeurs de (2.5) qu'ont prises L. Infeld ([1]) et J. Callaway ([2]) pour satisfaire en première approximation aux équations des champs antisymétriques dans la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger :

$$(3.1) \qquad \begin{cases} \partial_\rho \left(\sqrt{-g}\, g^{\underset{\vee}{\rho\beta}}\right) = 0, \\ \partial_\lambda W_{\underset{\vee}{\mu\nu}} + \partial_\mu W_{\underset{\vee}{\nu\lambda}} + \partial_\nu W_{\underset{\vee}{\lambda\mu}} = 0, \end{cases}$$

où $W_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci de la connection affine à vecteur de torsion nul $L^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + (2/3)\delta^\rho_\mu \Gamma_\nu$.

Posons

$$g^{\alpha\beta} = h^{\alpha\beta} + f^{\alpha\beta} \qquad \left(h^{\alpha\beta} = g^{\underset{-}{\alpha\beta}},\ f^{\alpha\beta} = g^{\underset{\vee}{\alpha\beta}}\right),$$

et exprimons les équations (3.1) en fonction de la métrique $b^{\alpha\beta} \equiv \sqrt{h/g}\, h^{\alpha\beta}$ et des champs $q^{\alpha\beta} \equiv \sqrt{h/g}\, f^{\alpha\beta}$. Si l'on se limite aux termes du cinquième ordre, elles s'écrivent :

$$(3.2) \qquad \begin{cases} \nabla_\rho q^{\rho\beta} = 0, \\ \partial_\lambda \left(\nabla_\rho L^\rho_{\underset{\vee}{\mu\nu}}\right) + \partial_\mu \left(\nabla_\rho L^\rho_{\underset{\vee}{\nu\lambda}}\right) + \partial_\nu \left(\nabla_\rho L^\rho_{\underset{\vee}{\lambda\mu}}\right) = 0, \end{cases}$$

∇_λ étant la dérivée covariante relative aux symboles de Christoffel formés avec $b_{\alpha\beta}$ ([3]).

La première équation (3.2) exprime l'existence localement d'un potentiel vecteur φ'_λ dont le tenseur adjoint à $q^{\alpha\beta}$ est le rotationnel

$$(3.3) \qquad q^{\alpha\beta} = \frac{1}{2\sqrt{-b}}\, \varepsilon^{\lambda\mu\alpha\beta} (\partial_\lambda \varphi'_\mu - \partial_\mu \varphi'_\lambda) = \frac{1}{\sqrt{-b}}\, \varepsilon^{\lambda\mu\alpha\beta} \partial_\lambda \varphi'_\mu.$$

Le potentiel φ'_λ est à déterminer de façon que la deuxième équation (3.2) soit aussi satisfaite. Il est naturel d'essayer son identification avec le potentiel électromagnétique en écrivant

$$(3.4) \qquad \varphi'_\lambda = \varphi_\lambda.$$

Cette identification donne en première approximation $q^{\alpha\beta} \simeq \varepsilon^{\lambda\mu\alpha\beta} \partial_\lambda \varphi_\mu$, d'où

$$(3.5) \qquad \underset{2}{q}^{ij} = \varepsilon^{m0ij} \partial_m \underset{2}{\varphi}_0, \qquad \underset{3}{q}^{j0} = \varepsilon^{mnj0} \partial_m \underset{3}{\varphi}_n,$$

et l'on voit que les équations

$$\partial_r \underset{2}{q}^{ri} = 0, \qquad \partial_r \underset{3}{q}^{r0} = 0; \qquad -\frac{1}{2} \partial_{rr} \underset{2}{q}_{\underline{i}\,\underline{j}\,\underline{k}} = 0, \qquad -\frac{1}{2} \partial_{rr} \underset{3}{q}_{\underline{i}\,\underline{j}\,\underline{0}} = 0,$$
$$(q_{\underline{\alpha}\underline{\beta}} = b_{\alpha\lambda} b_{\beta\sigma} q^{\lambda\sigma},\ q_{\underline{\alpha}\underline{\beta}\underline{\gamma}} = \partial_\alpha q_{\underline{\beta}\underline{\gamma}} + \partial_\beta q_{\underline{\gamma}\underline{\alpha}} + \partial_\gamma q_{\underline{\alpha}\underline{\beta}}),$$

auxquelles se réduisent (3.2) en première approximation sont bien satisfaites.

Cependant au quatrième et cinquième ordre en ε, il est nécessaire de modifier (3.4), de sorte que le tenseur antisymétrique $q^{\alpha\beta}$ ([4]) ne peut être

identifié avec le tenseur adjoint du tenseur champ électromagnétique qu'en première approximation.

(1) *Acta Physica Polonica*, **10**, 1950, p. 284.

(2) *Phys. Rev.*, **92**, 1953, p. 1567.

(3) Les équations (3.2) ont la même forme que les équations correspondantes obtenues avec l'emploi de la métrique $\gamma_{\mu\nu} = g_{\underline{\mu\nu}}$ et des champs $\varphi_{\mu\nu} = g_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$. *Cf.* Mme M. A. Tonnelat, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 168.

(4) Ou le tenseur antisymétrique $\varphi^{\underline{\alpha}\underline{\beta}} (= \gamma^{\alpha\lambda}\gamma^{\beta\sigma}\varphi_{\lambda\sigma})$ avec l'emploi de $\gamma_{\alpha\beta}$ et $\varphi_{\alpha\beta}$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Modèle de fluide relativiste décrivant les ondes de Kemmer pour le corpuscule de spin* o. Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

La représentation hydrodynamique proposée dans une Note récente pour les ondes de Klein-Gordon est refaite à partir du lagrangien de Kemmer explicité dans le cas du spin o. On trouve une expression différente des principales variables dynamiques, en particulier une énergie-impulsion de rotation propre.

On sait que l'équation de Klein-Gordon est équivalente à un système d'équations du premier ordre utilisant le quadrigradient de la fonction d'onde Φ. Si l'on introduit un quadrivecteur χ_μ et les conjugués $\Phi^+ = -\Phi^*$, $\chi_\mu^+ = \chi_\mu^*$, $\chi_4^+ = -\chi_4^*$, le lagrangien $\mathcal{L} = \chi_\mu \partial_\mu \Phi^+ + \chi_\mu^+ \partial_\mu \Phi - ik(\chi_\mu^+ \chi_\mu + \Phi^+ \Phi)$ fournit les équations $ik\Phi + \partial_\mu \chi_\mu = 0$ et $\partial_\mu \Phi = ik\chi_\mu$ et les conjuguées.

On peut tirer de ce lagrangien par la méthode ordinaire (1) une représentation hydrodynamique de l'onde de spin o qui concorde avec celle que nous avons proposée dernièrement (2).

Or Kemmer a donné une représentation spinorielle de la particule de spin zéro tirée du lagrangien $\mathcal{L} = \psi^+ \beta_\mu [\partial_\mu] \psi + 2k\psi^+\psi$ (3).

En explicitant les matrices à cinq rangs, on trouve les équations d'onde :

$$\partial_1 \psi_2 + \partial_2 \psi_3 + \partial_3 \psi_4 + i\partial_4 \psi_1 + k\psi_5 = 0,$$
$$\partial_1 \psi_5 + k\psi_2 = \partial_2 \psi_5 + k\psi_3 = \partial_3 \psi_5 + k\psi_4 = \partial_4 \psi_5 + ik\psi_1 = 0$$

qui sont identiques aux équations précédentes si l'on pose :

$$\Phi = \psi_5, \qquad \chi_1 = i\psi_2, \qquad \chi_2 = i\psi_3, \qquad \chi_3 = i\psi_4, \qquad \chi_4 = i(i\psi_1).$$

Mais si nous reportons ces expressions des ψ dans le lagrangien de Kemmer on trouve

$$\mathcal{L} = \chi_\mu \partial_\mu \Phi^+ + \chi_\mu^+ \partial_\mu \Phi - \Phi \partial_\mu \chi_\mu^+ - \Phi^+ \partial_\mu \chi_\mu - 2ik(\chi_\mu \chi_\mu^+ + \Phi^+ \Phi),$$

expression qui, compte tenu des équations d'onde, est *nulle*, et qui diffère du lagrangien de Klein-Gordon.

On peut construire à partir de ce lagrangien une représentation hydrodynamique différente de celle que nous avons donnée pour l'onde de Klein-Gordon.

On trouve un courant $J_\mu = i(\Phi\,\partial_\mu \Phi^\star - \Phi^\star\,\partial_\mu \Phi)$, avec $\Phi = R\exp(iS/\hbar)$. Une densité $\rho = M_0 R^2$, une vitesse d'univers $u_\mu = \partial_\mu S/M_0$. Un tenseur canonique symétrique d'énergie-impulsion :

$$T_{\mu\nu} = \left(\partial_\mu R\,\partial_\nu R + R^2\,\partial_\mu S\,\partial_\nu \frac{S}{\hbar^2} - R\,\partial_\mu\,\partial_\nu R\right)\frac{\hbar^2}{M_0}.$$

Une impulsion d'univers telle que $c^2 g_\mu = -T_{\mu\nu} u_\nu$,

$$g_\mu = \frac{R^2 M_0^2 c^2\,\partial_\mu S + R\,\Box\,S\,\partial_\mu R\,\frac{\hbar^2}{2} + R\,\partial_\mu\,\partial_\nu R\,\partial_\nu S\,\hbar^2}{M_0^2 c^2}$$

celle-ci se décompose en $g_\mu = \mu_0 u_\mu + p_\mu$, $(p_\mu u_\mu = 0)$ ce qui fournit une densité de masse de Weyssenhoff :

$$\mu_0 = M_0 R^2 + \left[\left(\frac{R\,\Box\,S}{2}\right)^2 - R\,\partial_\mu\,\partial_\nu R\,\partial_\mu R\,\partial_\nu S\right]\frac{\hbar^2}{M_0^3 c^4}$$

et une quantité de mouvement d'espace propre :

$$p_\mu = \left[\left(\frac{R\Box S}{2}\right) M_0^2 c^2\,\partial_\mu R - \left(\frac{R\Box S}{2}\right)^2 \partial_\mu S + M_0^2 c^2 R\,\partial_\mu\,\partial_\nu R\,\partial_\nu S + R\,\partial_\lambda\,\partial_\nu R\,\partial_\lambda S\,\partial_\nu S\,\partial_\mu S\right]\frac{\hbar^2}{M_0^4 c^4}.$$

Rapportée aux axes propres, cette quantité de mouvement devient :

$$\vec{p}_0 = \frac{\hbar^2}{4 M_0^2 c^2}\left[\frac{\partial M_0}{\partial \tau}\,\nabla(R^2) + 4 M_0 R\,\nabla\left(\frac{\partial R}{\partial \tau}\right)\right]$$

ce qui, comparé au modèle de Klein-Gordon, donne :

$$(p_0)_K = (p_0)_G + \frac{\hbar^2}{M_0 c^2} R\,\nabla\left(\frac{\partial R}{\partial \tau}\right).$$

Comme pour Klein-Gordon, il y a donc une rotation interne du fluide.

On trouve comme tenseur des tensions internes :

$$\Theta_{\mu\nu} = [2 M_0^2 c^2\,\partial_\mu R\,\partial_\nu R - 2 R M_0^2 c^2\,\partial_\mu\,\partial_\nu R - R\,\Box\,S\,\partial_\mu R\,\partial_\nu S - 2 R\,\partial_\mu\,\partial_\lambda R\,\partial_\lambda S\,\partial_\nu S].$$

Les deux derniers termes sont non symétriques et fournissent un moment de torsion. On a

$$g_\mu u_\nu - g_\nu u_\mu = 2\,\Theta_{\underset{\smile}{\mu\nu}}$$
$$= [\Box S(\partial_\mu R\partial_\nu S - \partial_\nu R\partial_\mu S) + 2\partial_\lambda S(\partial_\mu \partial_\lambda R\partial_\nu S - \partial_\nu \partial_\lambda R\partial_\mu S)]\,\frac{\hbar^2 R}{2 M_0^3 c^2}$$

seul le premier terme existe dans le fluide de Klein-Gordon ([2]).

Enfin, contrairement à ce dernier cas, le tenseur de Belinfante qui exprime le moment de rotation propre, n'est pas nul :

$$f_{[\lambda\mu]\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\nu}(S_{[\mu\lambda]})\,\mathrm{op}\,\psi = \frac{\hbar^2}{2 M_0}[\partial_\mu(R^2)\,\delta_{\lambda\nu} - \partial_\lambda(R^2)\,\delta_{\mu\nu}]$$

d'où l'on tire le tenseur d'énergie-impulsion de rotation propre :

$$t_{\mu\nu} = [\partial_\mu \partial_\nu (R^2) - \partial_{\mu\nu} \square (R^2)] \frac{\hbar^2}{2 M_0}$$

tenseur *symétrique* déjà donné par Kemmer en termes de spineurs ([3]). Or le spin lui-même ([1]) : $\sigma_{[\lambda\mu\nu]} = (f_{\lambda\mu\nu} + f_{\mu\nu\lambda} + f_{\nu\lambda\mu})/2$ est *nul*.

D'autre part, la rotation propre n'intervient dans l'expression des lois dynamiques d'un fluide que par la partie antisymétrique de $t_{\mu\nu}$ ([1]) qui, dans le cas présent est nulle. Il paraît donc difficile de donner une interprétation physique au tenseur symétrique que nous mettons ici en évidence.

Pour préciser la comparaison des deux modèles, celui de Klein-Gordon et celui de Kemmer, faisons l'approximation non relativiste.

Pour le modèle de Kemmer, l'impulsion se réduit à

$$g_i = R^2 \partial_i S = \rho v_i \qquad \text{et} \qquad g_4 = i m_0 c R^2 = i \rho c.$$

Elle est donc colinéaire à la vitesse d'univers, et le tenseur d'énergie-impulsion prend la même forme que dans la représentation hydrodynamique de MM. de Broglie et Takabayasi ([4]).

$$T_{\mu\nu} = \frac{\rho v_i v_j + \Theta_{ij} \mid i c \rho v_j}{i c \rho v_i \mid - c^2 \rho}.$$

Nous avons déjà signalé le même fait pour l'équation de Klein-Gordon ([3]), ceci dit, le tenseur des tensions internes devient :

$$(\Theta_{ij})_G = \left[\partial_i R\, \partial_j R - S_{ij} \Delta \left(\frac{R}{2}\right)^2\right] \frac{\hbar^2}{m_0} = \left[\frac{\partial_i P\, \partial_j P}{P} - S_{ij} \Delta P\right] \frac{\hbar^2}{4 m_0}, \qquad (P = R^2)$$

pour le modèle de Klein-Gordon,

$$(\Theta_{ij})_K = [\partial_i R\, \partial_j R - R\, \partial_i \partial_j R] \frac{\hbar^2}{m_0} = P\, \partial_i \partial_j (\operatorname{Log} P) \frac{\hbar^2}{4 m_0}$$

pour le modèle de Kemmer.

Ces deux expressions, déjà données dans la représentation de l'équation de Schrödinger ([5]), sont symétriques. La rotation interne disparaît à cette approximation. De plus on peut remarquer que la densité de force tirée de Θ_{ij} est la même dans les deux cas :

$$f_i = \partial_i \Theta_{ij} = R \partial_j (\Delta R) - \partial_j R \Delta R.$$

La différence formelle entre les deux représentations qui semblent rendre compte de manifestations physiques identiques ne prendra sa véritable signification qu'à la lumière de la théorie de la fusion. En écrivant la fonction d'onde comme un produit de deux fonctions de Dirac, elles-mêmes exprimée en termes d'angles d'Euler relativistes qui caractérisent tous les mouvements possibles du fluide, on doit parvenir à élucider, à partir d'un modèle mécanique précis, le comportement et la nature des forces qui conditionnent le corpuscule de spin o.

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) F. HALBWACHS, G. LOCHAK et J. P. VIGIER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 692.

(2) F. HALBWACHS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1689.

(3) *Proc. Roy. Soc.*,

(4) *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1118; *Progr. Theor. Phys.* (Japon), 8, 1952, p. 143.

(5) J. P. VIGIER, *Structure des micro-objets*, Gauthier-Villars, 1956, p. 40.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la solution rigoureuse de l'équation de Schrödinger des atomes à deux électrons.* Note de M. **PHILIPPE PLUVINAGE**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'équation de Schrödinger des atomes à deux électrons peut être rigoureusement résolue par une méthode qui présente quelques analogies avec celle de E. Hylleraas (1) pour la molécule ionisée H_2^+. J'en indique ici le principe sur l'équation à trois variables relative aux états S. Dans un travail antérieur (2), deux variables « intérieures » ont été définies dans un triangle $\mathcal{T}$

$$(1) \qquad \rho = \frac{r_{12}}{r_1 + r_2}, \qquad \tau = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2},$$

$$(\mathcal{T}) \qquad 0 \leqq \rho \leqq 1, \qquad -\rho \leqq \tau \leqq \rho.$$

La troisième variable est « extérieure »,

$$(2) \qquad x = 2\varepsilon(r_1 + r_2), \qquad \varepsilon^2 = -E, \qquad 0 \leqq x.$$

Comme pour H_2^+, on procède sur la fonction d'onde à un changement d'inconnue

$$(3) \qquad \psi(x, \rho, \tau) = e^{-\frac{x}{2}} \varphi(x, \rho, \tau),$$

mais ici l'équation en φ n'est pas séparable. Elle s'écrit

$$(4) \qquad \mathcal{O}\varphi = 0$$

$$(5) \qquad \mathcal{O} = \rho(1 - \tau^2)x^2(\partial_{x^2}^2 - \partial_x) + \mathcal{L} - 4\mathcal{M} - x(2\partial_x - 1)\mathcal{M} + 4\rho x \partial_x - 2(1 - \lambda Z)\rho x - \frac{\lambda Z'}{2}(1 - \tau^2)x,$$

$$(6) \qquad \mathcal{L} = (1 + \tau^2)\partial_\rho(1 - \rho^2)(\rho\partial_\rho + \tau\partial_\tau) + \partial_\tau(1 + \tau^2)[(1 - \rho^2)\tau\partial_\rho + (1 - \tau^2)\rho\partial_\tau];$$

$$(7) \qquad \mathcal{M} = \tau[(1 - \rho^2)\tau\partial_\rho + (1 - \tau^2)\rho\partial_\tau].$$

On a posé

$$(8) \qquad \lambda = \varepsilon^{-1}$$

et l'on a écrit l'énergie potentielle d'interaction $Z'r_{12}^{-1}$ avec un paramètre Z' qu'on peut éventuellement faire tendre vers zéro pour étudier le problème sans interaction. En fait Z' est égal à 1.

La solution φ de l'équation (4) peut être trouvée sous forme d'une série de produits de polynomes de Laguerre en x par des polynomes, à deux indices,

en ρ et τ. Pour former ces derniers, on part des polynomes d'Appell et J. Kampé de Fériet ([3]) à deux variables ξ et η définies dans le triangle $\mathcal{T}'$

$$(\mathcal{T}') \qquad 0 \leqq \xi \leqq 1, \qquad 0 \leqq \eta \leqq 1, \qquad \xi + \eta \leqq 1.$$

Il suffit de considérer les polynomes particuliers :

$$F_{m,n}(\xi, \eta) = \frac{1}{m!\,n!} \frac{\partial^{m+n}}{\partial \xi^m \partial \eta^n}[\xi^m \eta^n (1 - \xi - \eta)^{m+n}].$$

Procédons au changement de variable

$$\xi = \frac{1}{2}(\rho - \tau),\ \eta = \frac{1}{2}(\rho + \tau),\ d\xi\, d\eta = \frac{1}{2}\, d\rho\, d\tau.$$

Le domaine $\mathcal{T}'$ devient le domaine $\mathcal{T}$ de définition de ρ et τ, et $F_{mn}(\xi, \eta)$ se transforme en un polynome $\mathcal{F}_{mn}(\rho, \tau)$. Nous passons alors à deux suites de polynomes, les uns symétriques pour l'échange des deux électrons, les autres antisymétriques, et qui forment deux systèmes complets pour les fonctions régulières de ρ et τ, symétriques ou antisymétriques,

$$(9) \qquad S_{mn}(\rho, \tau) = \frac{1}{2}[\mathcal{F}_{mn}(\rho, \tau) + \mathcal{F}_{mn}(\rho, -\tau)],$$

$$(10) \qquad A_{mn}(\rho, \tau) = \frac{1}{2}[\mathcal{F}_{mn}(\rho, \tau) - \mathcal{F}_{mn}(\rho, -\tau)].$$

$$\mathcal{F}_{mn}(\rho, \tau) = F_{mn}\left(\frac{\rho - \tau}{2}, \frac{\rho + \tau}{2}\right);\ \mathcal{F}_{mn}(\rho, -\tau) = F_{nm}\left(\frac{\rho - \tau}{2}, \frac{\rho + \tau}{2}\right).$$

Pour les états symétriques par exemple, on cherche la fonction φ définie par (3) sous la forme

$$(11) \qquad \varphi = \sum_{p=0}^{\infty} \left[\alpha_{00p} L_p^4(x) + x \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{m} \alpha_{mnp} S_{mn}(\rho, \tau) L_p^5(x) \right],$$

L_p^4 et L_p^5 étant des polynomes de Laguerre d'ordre 4 et 5.

Pour les états antisymétriques, on se servirait des A_{mn} et il n'y aurait pas de termes où les deux premiers indices seraient égaux. Le point essentiel est que la substitution de la forme (11) dans l'équation (4) aboutisse à un système d'équations linéaires et homogènes en α_{mnp}. Or l'action de l'opérateur $\mathcal{O}$ sur φ se ramène à

$$(12) \qquad \mathcal{O}\varphi = x \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{j} \sum_{l=0}^{\infty} U_{jkl} S_{kl}(\rho, \tau) L_j^5(x),$$

U_{jkl} étant une forme linéaire et homogène des α_{mnp}. Pour le démontrer, il suffit de remarquer que les différents termes de (4) s'expriment par récurrence en fonction d'un certain nombre de polynomes S_{kl}. Par exemple ρS_{mn} s'exprime en fonction de neuf polynomes S_{kl}. Quant à la transformation de L_p^4 et L_p^5 elle a déjà été étudiée dans une publication antérieure ([2]).

La dernière étape du calcul consiste à résoudre le système de rang infini

(13) $$U_{jkl} = 0 \qquad (j, k, l = 0, 1, 2 \ldots).$$

La condition de compatibilité donne, sous forme de déterminant égalé à zéro, l'équation en λ d'où se déduisent les valeurs propres de l'énergie.

L'usage des polynomes S_{mn} ou A_{mn} n'est pas obligatoire. Tout système complet de fonctions de ρ et de τ régulières dans le triangle ($\mathfrak{T}$) conviendrait aussi bien. L'avantage des polynomes choisis est de donner lieu à des relations de récurrence assez simples. Les polynomes Y que j'avais définis antérieurement (²) peuvent aussi mener à une solution rigoureuse à condition de procéder par identification et non par intégration directe sur ($\mathfrak{T}$) comme je l'avais fait à tort. Dans le nouveau traitement de la question, chacune des expressions U_{jkl} ne renferme plus qu'un nombre fini de coefficients α_{mnp} et le déterminant du système (11) ne possède d'éléments non nuls qu'au voisinage de la diagonale principale.

(¹) *Zeits. f. Phys.*, 71, 1931, p. 739.

(²) P. Pluvinage, *J. de Phys. et le Rad.*, 16, 1955, p. 675.

(³) *Fonctions hypergéométriques et hypersphériques, Polynomes d'Hermite*, Gauthier-Villars, Paris, 1926.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Oscillations collectives d'une structure « en couche » de particules*. Note de M. **Adnan Mouhasseb**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le modèle de noyau dit « unifié » proposé par Bohr et Mottelson (¹) introduit essentiellement le couplage des nucléons d'une couche incomplète avec les degrés de liberté collectifs d'un « cœur » constitué par les couches complètes internes. Bohr (²) a proposé de décrire les mouvements collectifs du « cœur » sous la forme d'oscillations de surface d'une goutte incompressible d'un fluide à écoulement irrotationnel. L'hamiltonien collectif ainsi obtenu se compose essentiellement de trois termes, une énergie cinétique de rotation T_{rot}, une énergie cinétique de vibration T_{vib} et une énergie potentielle de déformation V. Les coefficients d'inertie figurant dans l'énergie cinétique sont obtenus empiriquement. Nous avons appliqué la méthode d'approximation adiabatique (³) au mouvement d'une particule dans un champ moyen de configuration lentement variable, pour réaliser une comparaison de l'hamiltonien collectif proposé par Bohr (²) (éq. 14, 20, 25, 27) et de celui qu'on peut déduire d'une structure « en couche » de particules.

Le potentiel moyen dans lequel se meuvent les nucléons que nous avons choisi est un potentiel d'oscillateur harmonique anisotrope d'orientation quelconque (sans couplage spin-orbite) et dont les surfaces équipotentielles sont

susceptibles de se déformer de façon à ce que le volume qu'elles délimitent reste constant. Dans ce système des axes principaux des ellipsoïdes correspondant aux surfaces équipotentielles, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ est [4]

$$\mathcal{H}=\frac{3}{4}\sum_p -\frac{\hbar^2}{2\mathrm{M}}\nabla_p'^2+\frac{\mathrm{M}}{2}(\omega_x^2 x_p'^2+\omega_y^2 y_p'^2+\omega_z^2 z_p'^2),$$

où les lettres primées indiquent qu'il s'agit des coordonnées dans le système mobile. Le coefficient 3/4 provient du fait que l'on considère le potentiel comme un potentiel self-consistent résultant de deux forces de deux corps. Pour faire la comparaison avec la formulation de Bohr nous posons

$$\omega_k=\omega_0(\delta,\gamma)\left[1-\frac{2}{3}\delta\cos\left(\gamma-\frac{2\pi}{3}k\right)\right]\qquad [k=1,2,3\,(x,y,z)]$$

avec la condition

$$\omega_x\omega_y\omega_z=\omega^3$$

qui impose

$$\omega_0(\delta,\gamma)=\omega\left(1-\frac{1}{3}\delta^2-\frac{2}{27}\delta^3\cos 3\gamma\right)^{-\frac{1}{3}}.$$

Une représentation commode est obtenue en posant

$$\xi_k=x_k\left(\frac{\mathrm{M}\omega_k}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\qquad \begin{pmatrix}x_1=x\\x_2=y\\x_3=z\end{pmatrix}.$$

Nous admettrons par la suite que la déformation caractérisée par le paramètre δ est petite et nous développons en puissances croissantes de δ.

Dans ces conditions l'énergie devient pour une configuration donnée du potentiel moyen :

$$(1)\quad \mathrm{E}_n=\langle\mathcal{H}\rangle=\frac{3}{4}\sum_p\left\{\hbar\omega\left(1+\frac{1}{9}\delta^2\right)\left(\sum_{k=1}^{3}n_{k,p}+\frac{3}{2}\right)-\frac{2}{3}\hbar\omega\,\delta\sum_{k=1}^{3}n_{k,p}\cos\left(\gamma-\frac{2\pi}{3}k\right)\right\},$$

où les $n_{k,p}$ sont les trois nombres quantiques de la $p^{\text{ième}}$ particule. Le terme

$$\mathrm{V}=\frac{\hbar\omega}{12}\sum_p\sum_k\left(n_{k,p}+\frac{3}{2}\right)\delta^2$$

représente l'énergie potentielle collective de déformation et le coefficient de δ^2 est donc analogue au paramètre C de Bohr. Le second terme, proportionnel à δ, correspond au couplage particule-mouvement collectif. Lorsque le système nucléaire est constitué de couches complètes, la dernière correspondant au nombre quantique

$$\mathrm{N}=n_1+n_2+n_3.$$

La somme

$$\sum_p\sum_k\left(n_{k,p}+\frac{3}{2}\right)$$

est égale à

$$\mathcal{C}_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)^2(N+3).$$

D'autre part à cause de la propriété

$$\sum_{k=1}^{3} \cos\left(\gamma - \frac{2\pi}{3}k\right) = 0,$$

il résulte que les nucléons des couches complètes ne sont pas couplés au mouvement collectifs seuls ceux des couches incomplètes le sont, comme dans le modèle de Bohr et Mottelson, et peuvent éventuellement déterminer une déformation d'équilibre. L'énergie cinétique collective s'obtient en appliquant l'approximation adiabatique à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}(\alpha_\lambda)\Psi,$$

où les α_λ sont les coordonnées collectives. Elle prend alors la forme

(2) $$T_{col} = \hbar^2 \sum_{\lambda'} \sum_{\lambda} \dot{\alpha}^{*}_{\lambda'}(t)\,\dot{\alpha}_\lambda(t) \sum_{n' \neq n} \frac{\left\langle n \left| \frac{\partial}{\partial \alpha_\lambda} \right| n' \right\rangle \left\langle n' \left| \frac{\partial}{\partial \alpha_{\lambda'}} \right| n \right\rangle}{E_{n'} - E_n}$$

où E_n et $|n\rangle$ sont définis par l'équation

$$\mathcal{H}(\alpha_\lambda)|n\rangle = E_n|n\rangle.$$

Lorsque les $\partial/\partial\alpha_\lambda$ engendrent des rotations autour des axes principaux des surfaces équipotentielles, les coefficients d'inertie sont les moments d'inertie $\mathcal{J}_k$. Dans le cas de couches fermées, on obtient

(3) $$\mathcal{J}_k = \frac{8\hbar}{27\omega}\mathcal{C}_N \delta^2 \sin^2\left(\gamma - \frac{2\pi}{3}k\right).$$

Lorsque les α_λ sont les paramètres δ et γ caractérisant la déformation du potentiel, (2) fournit l'énergie cinétique de vibration qui est pour des couches complètes

(4) $$T_{vib} = \frac{\hbar}{27\omega}\mathcal{C}_N[\dot{\delta}^2 + \delta^2\dot{\gamma}^2].$$

On vérifie bien ainsi que les oscillations quadrupolaires collectives d'une structure de particule en couches fermées ont bien le caractère d'oscillations de surface d'une goutte liquide à écoulement irrotationnel.

$$\mathrm{rot}\,\vec{v}_{col}(\vec{r}) = 0.$$

Les coefficients B et C introduits par Bohr, se trouvent fixés par la structure de particules à l'aide des relations

$$B = \frac{2\hbar}{27\omega}\mathcal{C}_N \quad \text{et} \quad C = \frac{\hbar\omega}{6}\mathcal{C}_N.$$

Il faut signaler cependant que la fréquence des oscillations collectives

$$\Omega = \sqrt{\frac{C}{B}} = \frac{3}{2}\omega.$$

[*Cf.* (3)] est en contradiction avec l'hypothèse adiabatique. Toutefois il faut noter que le potentiel de rappel $(1/2)C\delta^2$ résulte de l'hypothèse de volume constant des surfaces équipotentielles et est certainement trop fort. En effet si l'on détermine $\hbar\omega$ de façon à ce que le rayon nucléaire coïncide avec le rayon empirique

$$R = r_0 A^{\frac{1}{3}}.$$

On obtient

$$\omega \sim A^{-\frac{1}{3}}.$$

Par ailleurs pour un nombre grand de nucléons A, on vérifie que $\mathcal{C}_N \sim A^{4/3}$ il en résulte que l'on a bien $B \sim A^{5/3}$ comme dans le modèle de la goutte, mais $\mathcal{C}_N \sim A$ et non $\sim A^{2/3}$ comme il conviendrait pour une énergie de surface.

Finalement on observe que dans le cas d'une couche incomplète le caractère des mouvements collectifs est fortement modifié ; des termes supplémentaires figurent dans les expressions des moments d'inertie qui comme l'ont indiqué Bohr et Mottelson (5), ont des valeurs comparables aux moments d'inertie d'un corps rigide et des termes croisés du type

$$f(\gamma, \delta)\dot{\delta}\dot{\gamma}$$

apparaissent dans l'énergie cinétique collective.

(1) *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 16, 1953.

(2) *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 26, n° 14, 1952.

(3) *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 701.

(4) *Rotations and vibrations of the nuclear shell structure*, à paraître dans *Dan. Mat. Fys. Medd.*

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la conductibilité de l'antimoniure d'indium à basse température.* Note (*) de M. **Julien Bok**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude de la conductibilité d'un semi-conducteur à une température de 20°K a permis de mettre en évidence trois régions. Lorsque nous faisons croître la densité de courant J traversant le spécimen, nous observons d'abord la loi d'Ohm, puis le champ électrique reste constant quand J croit, enfin il augmente rapidement avec J (voir *fig.* 3).

But des expériences. — Les premières expériences sur la conductibilité des semi-conducteurs dans des champs électriques élevés ont été faites par E. J. Ryder (1) sur le Germanium. W. Shockley (2) a montré que pour des

champs électriques dépassant une valeur critique, le courant I est proportionnel à $E^{\frac{1}{2}}$. Ceci est valable si l'on ne considère que le choc des électrons sur les phonons. En réalité, si l'on peut négliger l'effet des impuretées ionisées à température ordinaire, cela n'est plus vrai à basse température. En tenant compte de ces effets, Miss E. Conwell ([3]) a montré qu'à 20°K et pour le germanium, on doit trouver une courbe ayant l'allure de la figure 1.

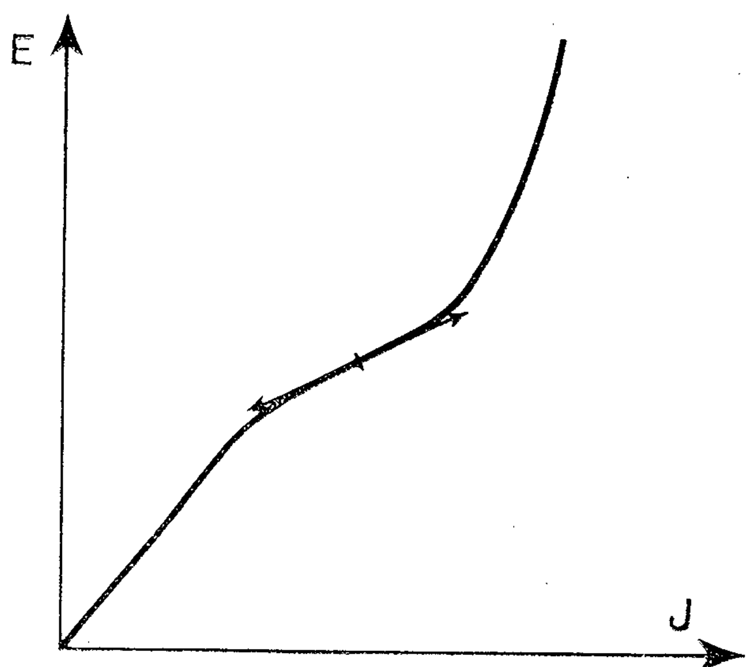


Fig. 1.

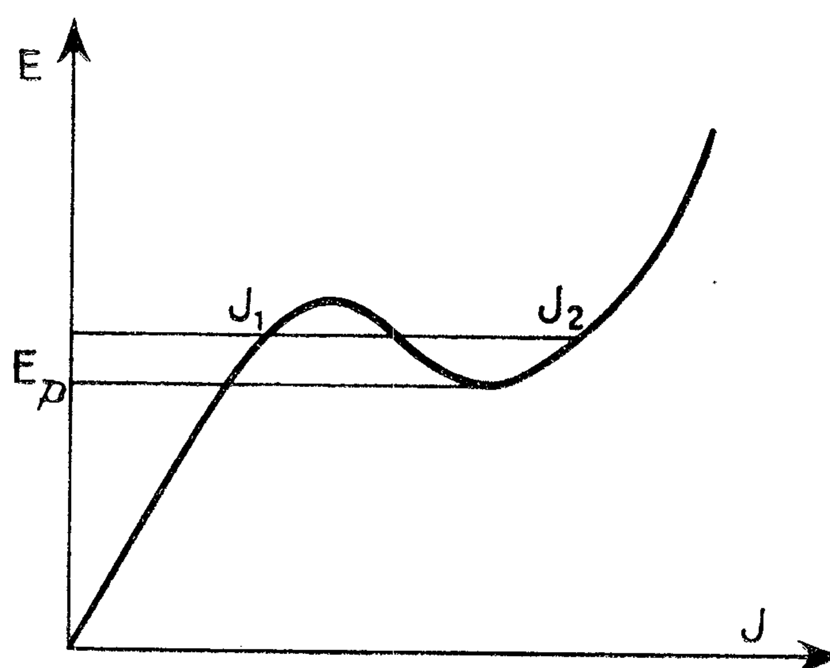


Fig. 2.

Mais ce calcul est fait en supposant une distribution des vitesses des électrons dans le cristal en fonction δ. Nous avons montré qu'en ne faisant pas d'hypothèse restrictive sur cette fonction de distribution des vitesses, nous pouvions avoir une caractéristique présentant un minimum et un maximum (*fig.* 2). Nous nous proposions de mettre en évidence cet effet.

Conditions expérimentales. — Pour observer les effets désirés, il faut :

1° Diminuer le plus possible l'énergie de vibration thermique du réseau pour que l'influence des impuretés soit prépondérante; donc opérer à basse température. Nous avons choisi l'hydrogène liquide soit environ 20°K.

2° Éliminer tous les autres effets intervenant pour modifier la mobilité des électrons, en particuliers les barrières cristallines. Il faut donc opérer sur un monocristal.

3° Éviter d'échauffer le spécimen. Pour cela nous avons adopté la technique des impulsions préconisée par Ryder. Nous envoyons dans le spécimen des impulsions de courant de 1 μs à une fréquence de 100 Hz. La puissance moyenne dépensée était ainsi de l'ordre de 10^{-3} W. Nous pouvons donc considérer qu'elle était dissipée sans échauffement appréciable.

Choix du semi-conducteur. — Les expériences sur le germanium n'ont pas donné de résultat probant car nous avons divers effets parasites. Dans le germanium, en effet, l'énergie de liaison des électrons auxatomes d'impureté (Arsenic) est assez grande : 0,01 eV à 20°K. Le nombre de porteurs va donc augmenter

avec le champ électrique. Dans l'antimoniure d'indium, l'énergie de liaison des électrons est beaucoup plus faible et tous les électrons peuvent être considérés comme libres. Le nombre de porteurs reste donc constant avec le champ électrique.

Résultats. — Nous avons faits plusieurs séries de mesures avec deux échantillons de résistivité ρ_0 (pour $E = 0$) différente. Nous obtenons les courbes de la figure 3.

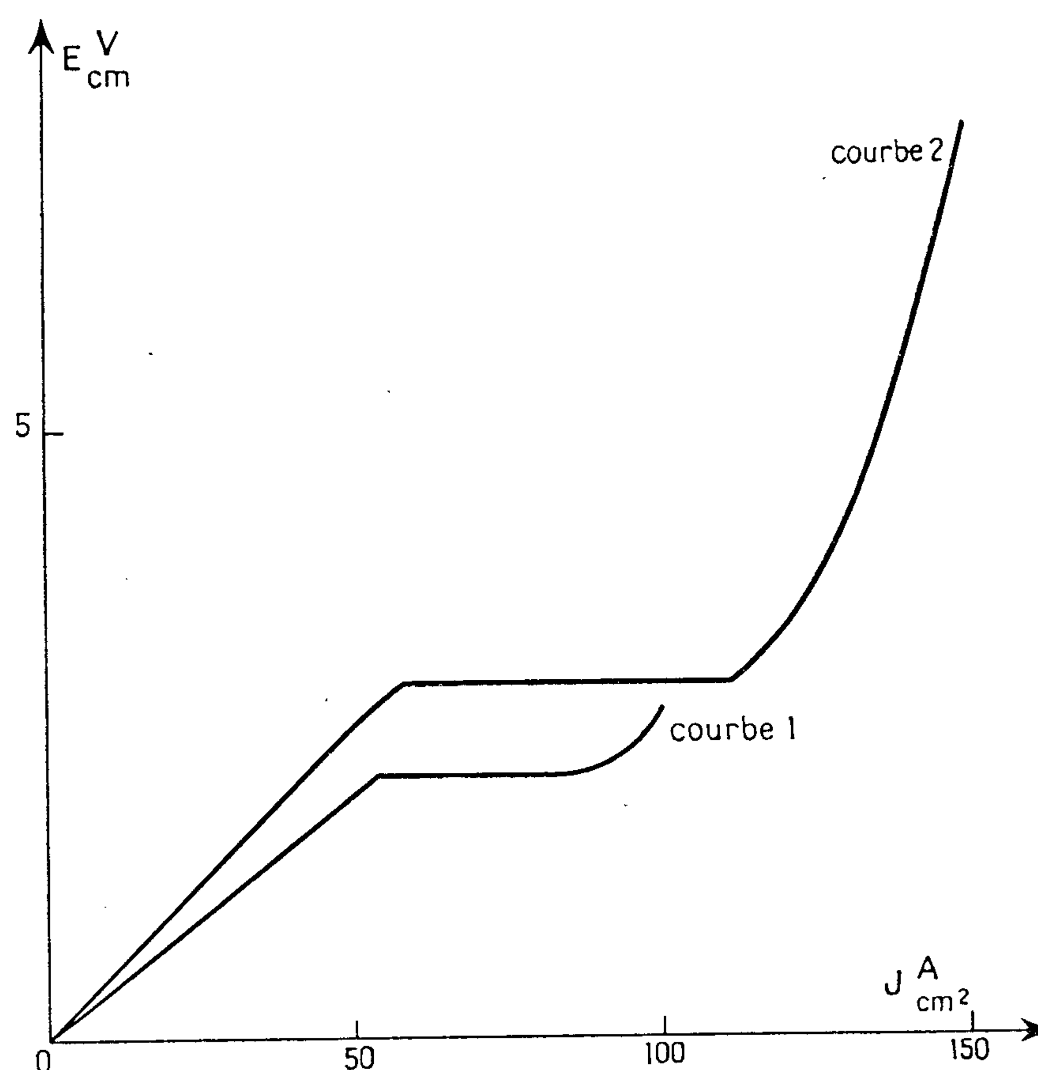


Fig. 3. — Caractéristique $E = f(J)$.
Courbe 1 : $\rho_0 = 40$ mΩ-cm. Courbe 2 : $\rho_0 = 50$ mΩ-cm.

Elles diffèrent de la courbe 2 par la présence d'un palier. La figure 2 montre que pour une valeur de E, nous pouvons avoir trois intensités J possibles. Il est facile de voir que la solution correspondant à une pente négative ne saurait être stable. Nous avons un palier en admettant que le spécimen se divise en domaines longitudinaux pour lesquels l'intensité est soit J_1, soit J_2 de manière à ce que l'ensemble donne le courant J imposé. Le palier observé correspond à E minimum pour J donné. La stabilité exige en effet que l'énergie EJ soit minimum.

La valeur approximative calculée du palier est

$$E_p = \frac{c}{\mu_0}, \qquad (1)$$

c est la vitesse du son dans le cristal;
μ_0 est la mobilité des électrons pour $E = 0$.

Avec les valeurs mesurées de E_p et μ_0, on trouve comme valeur de c :

$$c = 4{,}5 . 10^{-5} \text{ cm/s.}$$

Or la mesure directe de la vitesse du son dans le cristal donne $3 . 10^{-5}$ cm/s. Notre vérification est donc satifaisante étant données les approximations assez grossières conduisant à la formule (1).

Conclusion. — Nous avons donc pu observer l'influence des impuretés ionisées à basse température grâce à l'élimination des effets parasites qui ont gêné cette observation. Nous avons donné une interprétation du palier obtenu dans la courbe expérimentale. Pour trancher cette question nous envisageons de faire des mesures de conductivité en présence d'un champ magnétique transversal. De telles mesures permettraient de compléter cette étude.

(*) Séance du 16 avril 1956.
(1) *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 766.
(2) *Bell System Tech. J.*, **30**, 1951, p. 990.
(3) *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 769.

ÉLECTRICITÉ. — *Étude de l'effet spécifique d'un support d'oxyde de bismuth sur la conductibilité de couches très minces de certains métaux.* Note de M. **Sen-Sik Minn** et Mlle **Suzanne Offret**, présentée par M. Eugène Darmois

On a étudié l'influence d'un support d'oxyde de bismuth sur la conductibilité de différents métaux (Al, Ag, Au, Cu, Pt) évaporés en couches très minces. On observe pour des couches granulaires d'or un effet analogue à celui noté par les auteurs anglais (2) pour des couches épaisses. Très important pour Ag et Au, cet effet est pratiquement nul Pt, Cu, Al. On suggère un effet d'épitaxie.

Quelques auteurs (1), (2), (3) ont récemment noté que la conductibilité des couches d'or, augmente si on le dépose sur une couche d'oxyde de bismuth. Ces auteurs se sont limités à des couches relativement épaisses (de résistivité superficielle $\rho_\square$ de quelques ohms ou quelques dizaines d'ohms au maximum) à coefficient de température positif. Nous nous sommes proposés d'étudier l'action de l'oxyde de bismuth sur des couches très minces de différents métaux et jusqu'à la température de l'hydrogène liquide au point triple. Nous avons examiné des couches de Al, Ag, Au, Cu et Pt et plus particulièrement les dépôts de Ag, Au et Pt qui présentent l'avantage de ne pas être trop sensibles à l'oxydation.

Les dépôts d'oxyde de bismuth sont obtenus comme dans le cas des auteurs cités plus haut par la pulvérisation cathodique d'une cathode de bismuth en atmosphère oxydante (50 % d'oxygène). Les conditions de pulvérisation sont les suivantes : différence de potentiel de 1000 V environ,

densité de courant de 1,5 mA, espace obscur 0,5 cm environ. Les supports de pyrex ou de verre MO, sont disposés à 1 cm environ de la cathode. La pulvérisation dure approximativement 2 mn. On évapore ensuite la couche métallique sous un vide meilleur que 5.10^{-6} mm Hg en suivant l'évolution de la résistance électrique jusqu'à la valeur ohmique désirée. Dans certains cas nous avons pulvérisé à nouveau une couche protectrice d'oxyde de bismuth sur les dépôts ainsi préparés. Les dépôts, enfermés dans des ampoules vidées à mieux que 10^{-6} mm Hg sont ensuite vieillis par un recuit prolongé à 300 ou 320° C. Dans chaque expérience nous avons évaporé une même quantité de métal conducteur sur des supports nus et sur des supports recouverts d'une mince couche d'oxyde de bismuth. Au cours de l'évaporation, pour l'or aucune conduction n'est encore décelable sur un support nu alors que la résistivité superficielle est voisine de $10^6\,\Omega$ pour la couche déposée sur de l'oxyde de bismuth. Le même phénomène est observable pour l'argent tandis que pour le platine le cuivre et l'aluminium, il nous semble que l'oxyde de bismuth n'intervient pas. Si une influence existe, du moins elle est faible et la conductibilité des dépôts de platine ou de cuivre associés ou non à l'oxyde de bismuth est sensiblement du même ordre. Nous avons mesuré la variation de la résistance des dépôts ainsi préparés en fonction de la température pour les dépôts des métaux peu oxydables : Au, Ag, Pt. Il est remarquable de constater la faible valeur du coefficient de température pour des couches de Au et Ag de grande valeur ohmique. Par exemple, pour les couches représentées dans la figure 1 dont la résistivité superficielle est de $6{,}75.10^7\,\Omega$ pour Au et $1{,}78.10^7\,\Omega$ pour Ag, on obtient respectivement des coefficients de température moyens de — 0,25 % par degré et — 0,56 % par degré entre la température ordinaire et la température de l'hydrogène au point triple. Ces coefficients sont négatifs et particulièrement faibles au voisinage de la température ordinaire. Pour une couche d'or (*fig.* 2), dont la résistivité superficielle est de $1{,}90.10^7\,\Omega$ à la température ordinaire, le coefficient de température est plus grand en valeur absolue et la résistance varie selon la formule ([4]) applicable aux couches granulaires habituelles $R = AT^{-n} e^{-\frac{\theta}{T}}$.

Les résultats précédents suggèrent quelques réflexions bien que pour conclure avec certitude d'autres mesures devront être faites. Il est bien connu ([4]), ([5]), ([6]) que les métaux à haut point de fusion (Pt, Ir, Mo, W), déposés sur verre en couches très minces sont bien meilleurs conducteurs que les métaux tels que l'or ou l'argent, et cela a été attribué au fait qu'ils se granulent moins facilement par suite de la moindre mobilité de leurs atomes. Il est donc probable que l'oxyde de bismuth intervient dans le cas de l'or et l'argent en réduisant la tendance à la granulation qui est très

grande dans le cas de ces métaux. Les distances intergranulaires moyennes pour les couches plus uniformes sont plus faibles et la résistance superficielle ainsi que le coefficient de température qui dépendent de ces distances sont fortement diminués. Il est possible que le mécanisme qui fixe

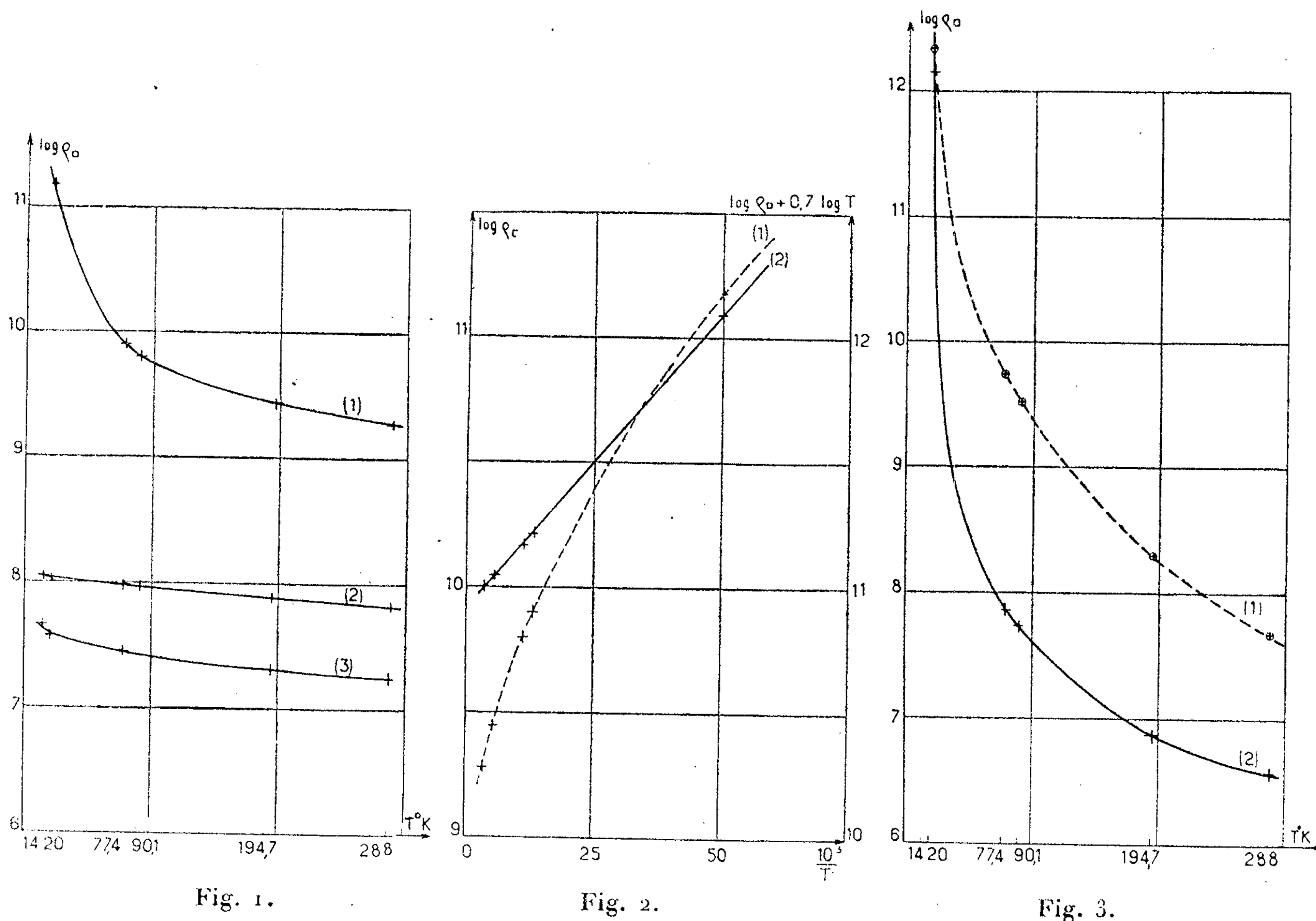


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Variation $\log\rho_\square = f(T)$ pour des dépôts de Au (1 et 2) et un dépôt de Ag (3) entre deux couches d'oxyde de bismuth.

Fig. 2. — Variation de $\log\rho_\square$ (1) et de $\log\rho_\square + 0{,}7 \log T$ (2) en fonction de $10^3/T$ pour le dépôt (1) de la figure 1.

Fig. 3. — Variation $\log\rho_\square = f(T)$ pour des dépôts de Pt déposés entre deux couches d'oxyde de bismuth (1) et sur un support de verre nu (2).

les atomes d'or ou d'argent sur l'oxyde de bismuth soit essentiellement un phénomène d'épitaxie ([7]) peut-être avec des forces particulièrement importantes entre le métal et l'oxyde. La possibilité d'épitaxie est suggérée par le fait que les deux métaux sur lesquels l'oxyde de bismuth a un effet prononcé ont approximativement la même maille à l'état massif ($a_0 = 4{,}070$ Å pour Au et $a_0 = 4{,}077$ Å pour Ag) alors que Pt et Cu qui ne donnent pas d'effet net dans nos conditions expérimentales ont une maille très différente. Une étude de la structure de l'oxyde de bismuth est en cours. Elle a déjà montré que ces couches sont bien cristallisées mais que leur structure est complexe.

(1) E. J. GILHAM et J. S. PRESTON, *Proc. Phys. Soc.*, B, 65, 1952, p. 649.
(2) E. J. GILHAM, J. S. PRESTON et B. E. WILLIAMS, *Phil. Mag.*, 46, 1950, p. 7 et 1051.
(3) L. HOLLAND et G. SIDDALL, *Vacuum*, 3, 4, 1953, p. 375.
(4) N. MOSTOVETCH et B. VODAR, *Semiconducting materials* p. 260, H. K. Henisch Butterworths Pub. London, 1951.
(5) N. MOSTOVETCH, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 61.
(6) B. VODAR, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 213.
(7) L. ROYER, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 171.

ÉLECTRICITÉ. — *Résistance variable avec l'humidité.* Note (*) de MM. **JEAN COULON** et **GEORGES GAYRARD**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs décrivent des éléments détecteurs d'humidité réalisés en utilisant des silicates d'alumine naturels comme éléments sensibles. L'étude qu'ils ont entreprise leur a permis de mettre au point des résistances comparables entre elles et de très faible inertie.

Parmi les silicates d'alumine naturels, il en existe dont les propriétés hygroscopiques sont bien connues. Dans la liste des phyllades naturels, l'ardoise est, à cet égard, tout à fait remarquable.

Nous avons tout d'abord étudié le comportement de divers échantillons d'ardoise, de forme géométrique identique prélevés dans des pièces naturelles diverses.

Par immersion, à température constante, les échantillons absorbaient de l'eau. Ils devenaient conducteurs et une mesure à l'ohmètre permettait d'évaluer la résistance après immersion, puis après séchages de durées variables. Ces mesures avaient pour but de mettre en évidence les différences entre échantillons.

Nous avons noté de la sorte :

1° l'influence des impuretés organiques, dont la répartition modifie les caractéristiques électriques;

2° que la résistance augmente lorsque le volume d'eau par unité de volume d'ardoise diminue. Cependant pour des échantillons divers, il n'est pas possible de définir un coefficient hygrométrique négatif *unique;*

3° l'inertie (temps de rejet important de l'eau absorbée) variable avec les échantillons.

Désirant créer des résistances à coefficient hygrométrique négatif, comparables entre elles, fidèles et peu inertes, nous avons procédé de la manière suivante :

Une poudre d'ardoise impalpable est débarrassée des impuretés organiques. Elle entre en suspension dans un liant en résine synthétique semi-liquide, de densité sensiblement égale. La pâte ainsi formée est étalée sur un support en résine synthétique solide. On termine l'opération par un séchage au four, et

par un meulage qui permet d'obtenir une couche très mince de matière active.

Ces résistances mises au contact de milieux très divers permettent de déterminer la teneur en eau de ces milieux. Une mesure de résistance à l'aide d'un mégohmètre convenable donne par lecture directe et instantanée la teneur cherchée.

L'étalonnage s'effectue de la façon suivante qui montre, compte tenu de la variété des produits étudiés, la comparabilité des résistances hygrométriques, une seule courbe suffisant pour déterminer l'humidité des milieux examinés ci-dessous.

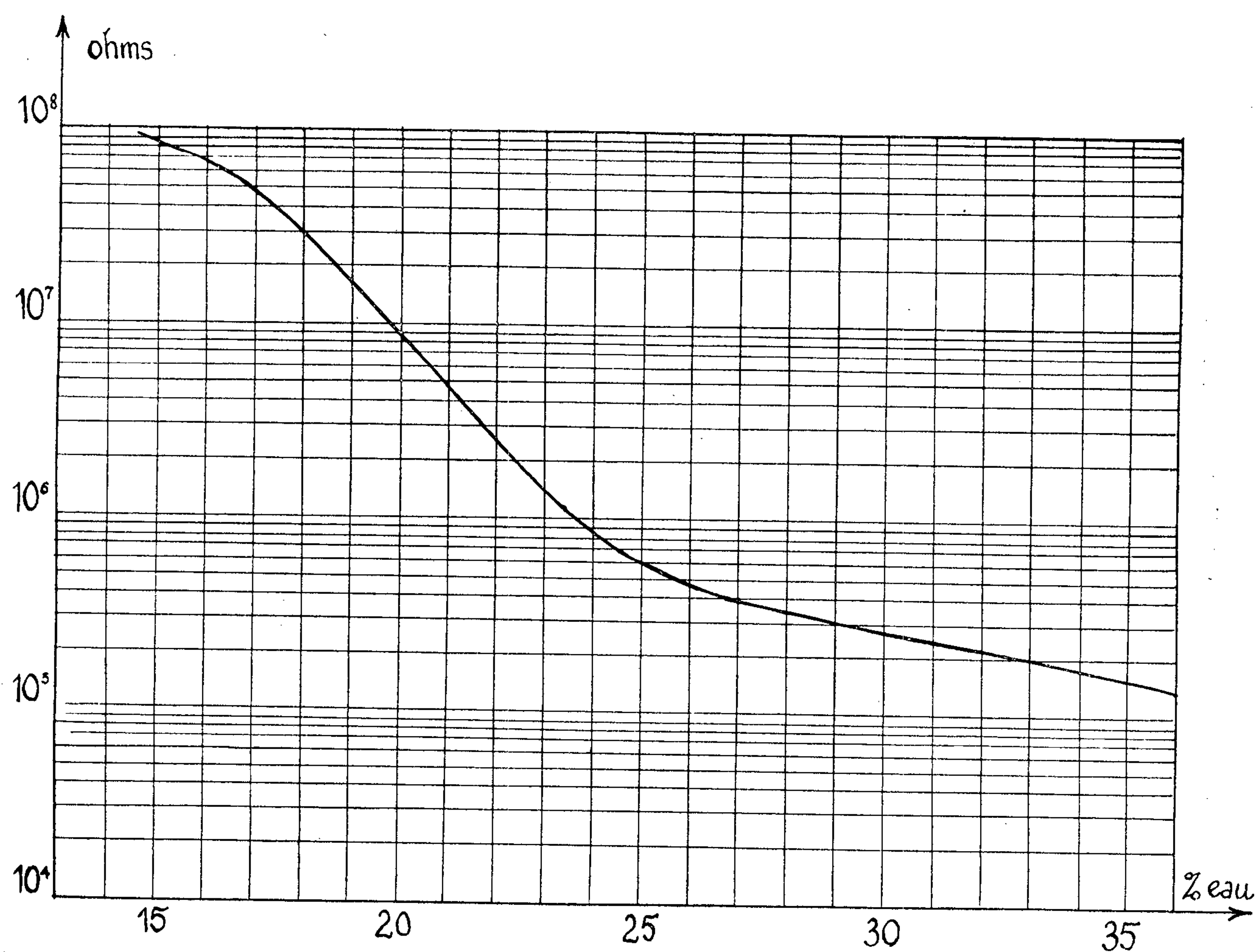
Les résistances ayant les formes suivantes :

plaques, pour les produits humides en poudre;

sabres, pour les produits pâteux;

tiges cylindriques, pour les produits granuleux;

on note tout d'abord la résistance mesurée au mégohmètre.



Ensuite, on évalue l'humidité du produit de référence par la méthode classique : prenant un poids déterminé (P) du produit, on évapore l'eau à l'étuve portée à une température convenable [1]. Soit p la perte de poids après évaporation. La teneur en eau est définie par

$$\% \text{ eau} = \frac{p}{P}.$$

C'est en fonction des valeurs obtenues pour des milieux très divers qu'a été tracée la courbe en coordonnées semi-logarithmique représentée sur la figure.

Des résistances à coefficient hygrométrique négatif conçues suivant le processus décrit ci-dessus, ont permis la réalisation de dispositifs industriels. La comparabilité des résistances est telle qu'il a été possible d'éviter un étalonnage pour chaque appareil : les cadrans des mégohmètres sont *imprimés* et gradués directement en teneurs en eau.

Ces appareils ont l'avantage de permettre une opération immédiate, la précision étant suffisante pour des mesures industrielles.

Dans une prochaine publication, on exposera comment il est possible d'utiliser des résistances hygrométriques convenablement modifiées pour effectuer des mesures dans les gaz.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) La température de l'étuve dépend essentiellement de la nature des produits à assécher.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence d'une tension alternative et d'une tension continue sur un condensateur non linéaire.* Note de M. **Jean-Claude Hoffmann**, transmise par M. Charles Camichel.

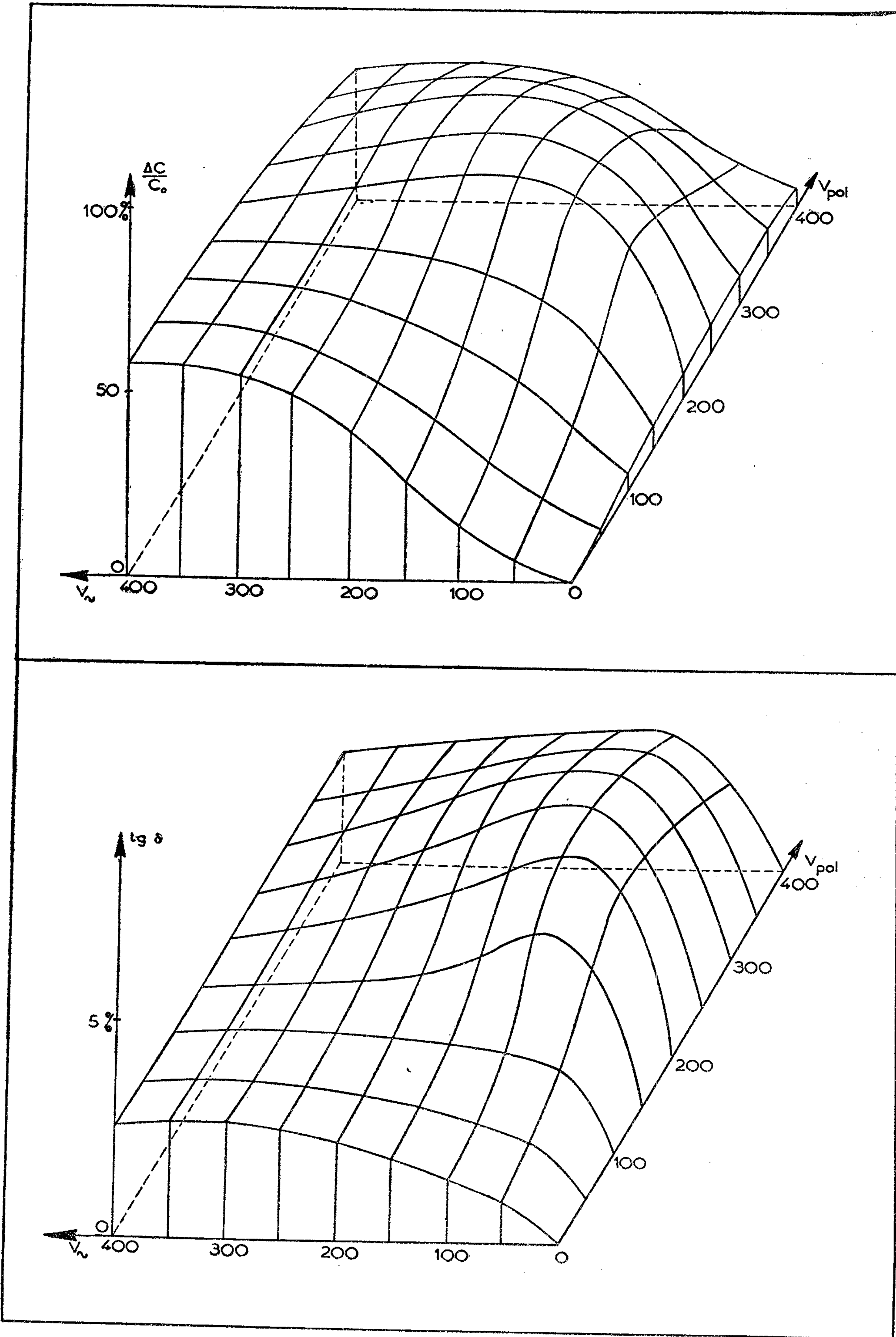
L'auteur étudie expérimentalement l'influence simultanée d'une tension alternative et d'une tension continue sur un condensateur à diélectrique ferro-électrique : cette influence se traduisant par des variations de capacité et de qualité du condensateur.

Un condensateur à diélectrique ferro-électrique (céramique de titanate de barium) présente une modification de la constante diélectrique et des pertes lorsqu'une tension est appliquée entre ses armatures.

Si seule une tension alternative $V_\sim$ est appliquée à un condensateur, il se produit un phénomène d'hystérésis entre le vecteur polarisation P et le vecteur champ E, et une saturation de la polarisation P pour des champs E intenses.

On peut donc définir une capacité moyenne C correspondant à l'admittance présentée par le condensateur, pour la fréquence fondamentale du courant, lorsqu'il est soumis à une tension sinusoïdale. Par suite de la non-linéarité de la relation entre P et E il y a également apparition de composantes harmoniques impaires du courant. Selon l'amplitude de la tension alternative, C croît d'abord avec la tension très rapidement. Après la saturation qui correspond à un accroissement de capacité de 60 % environ vis-à-vis de la capacité initiale, C décroît lentement.

Les pertes dans le diélectrique proviennent exclusivement de l'hystérésis et sont donc proportionnelles à l'aire du cycle. La tangente de l'angle de pertes $\operatorname{tg}\delta$ a une variation d'allure similaire à la variation de C. Elle est relati-


ΔC/C₀
100%
50
0
V~
400
300
200
100
0
V pol
400
300
200
100
tg δ
5%
0
V~
400
300
200
100
0
V pol
400
300
200
100

vement grande (5 %) en basse fréquence car les domaines de polarisation spontanés « suivent » la variation du champ si la fréquence de cette variation est faible.

Si une tension continue V_{pol} est superposée à la tension alternative, le cycle d'hystérésis devient dissymétrique. Des harmoniques pairs apparaissent dans le courant. Cette tension continue de polarisation modifie également la variation de C et de $\text{tg}\,\delta$ en fonction de la tension alternative.

Pour de faibles valeurs de la tension alternative $V_{\sim}$, la capacité C croît rapidement avec V_{pol}, passe par un maximum, puis décroît plus lentement. Le petit cycle d'hystérésis se déplace le long de la courbe de première polarisation : sa pente n'est pas constante et égale à la pente initiale, comme on le pense généralement, mais varie avec la pente de la courbe de première polarisation.

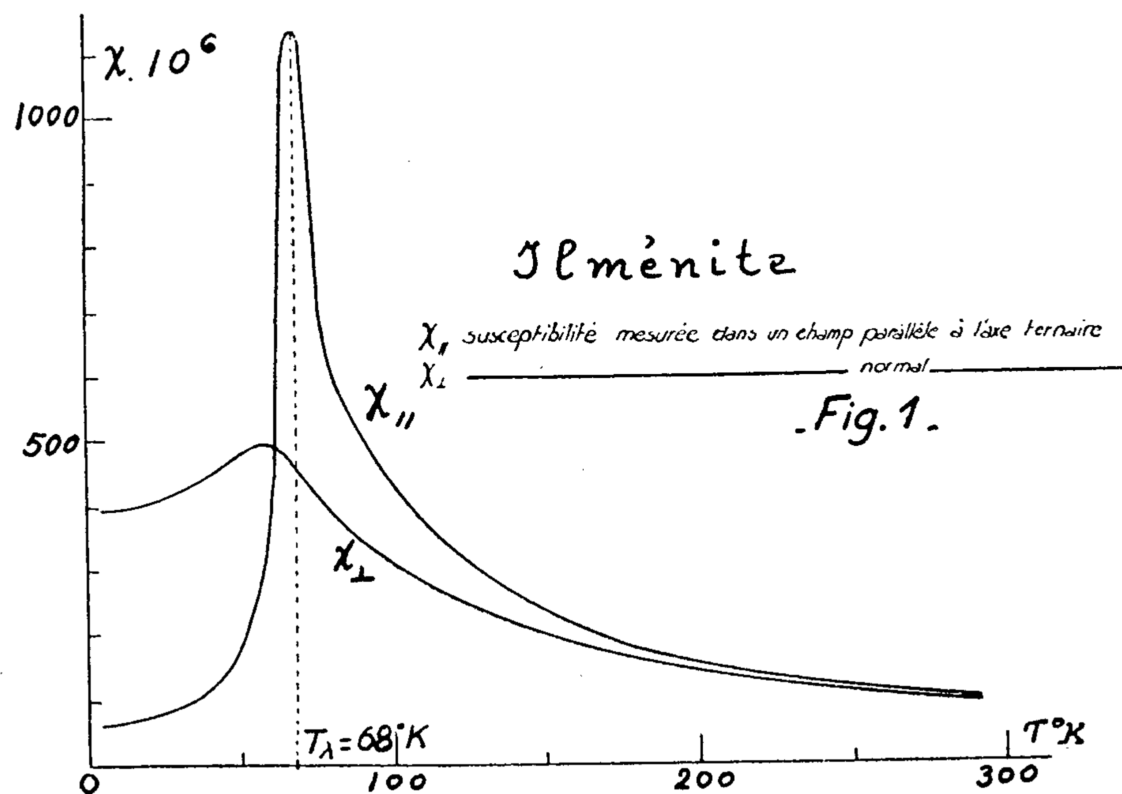
Pour de fortes valeurs de $V_{\sim}$, l'influence de V_{pol} est négligeable.

L'influence simultanée d'une tension alternative $V_{\sim}$ et d'une tension continue V_{pol} sur un condensateur à céramique de titanate de barium est représentée par les deux figures correspondant l'une à la variation relative de capacité, l'autre à la variation de la tangente de l'angle de perte. Ces mesures ont été faites à 2 KHz et à la température ambiante.

L'étude de ces volumes permet de déterminer les points de fonctionnement optima d'un tel condensateur utilisé comme amplificateur diélectrique.

MAGNÉTISME. — *Susceptibilités magnétiques principales d'un cristal naturel d'ilménite* ($TiFeO_3$). Note (*) de MM. **Henri Bizette** et **Belling Tsaï**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Nous avons déterminé, entre la température ordinaire et les températures de l'hélium liquide, les valeurs des susceptibilités magnétiques principales



.Fig. 1.

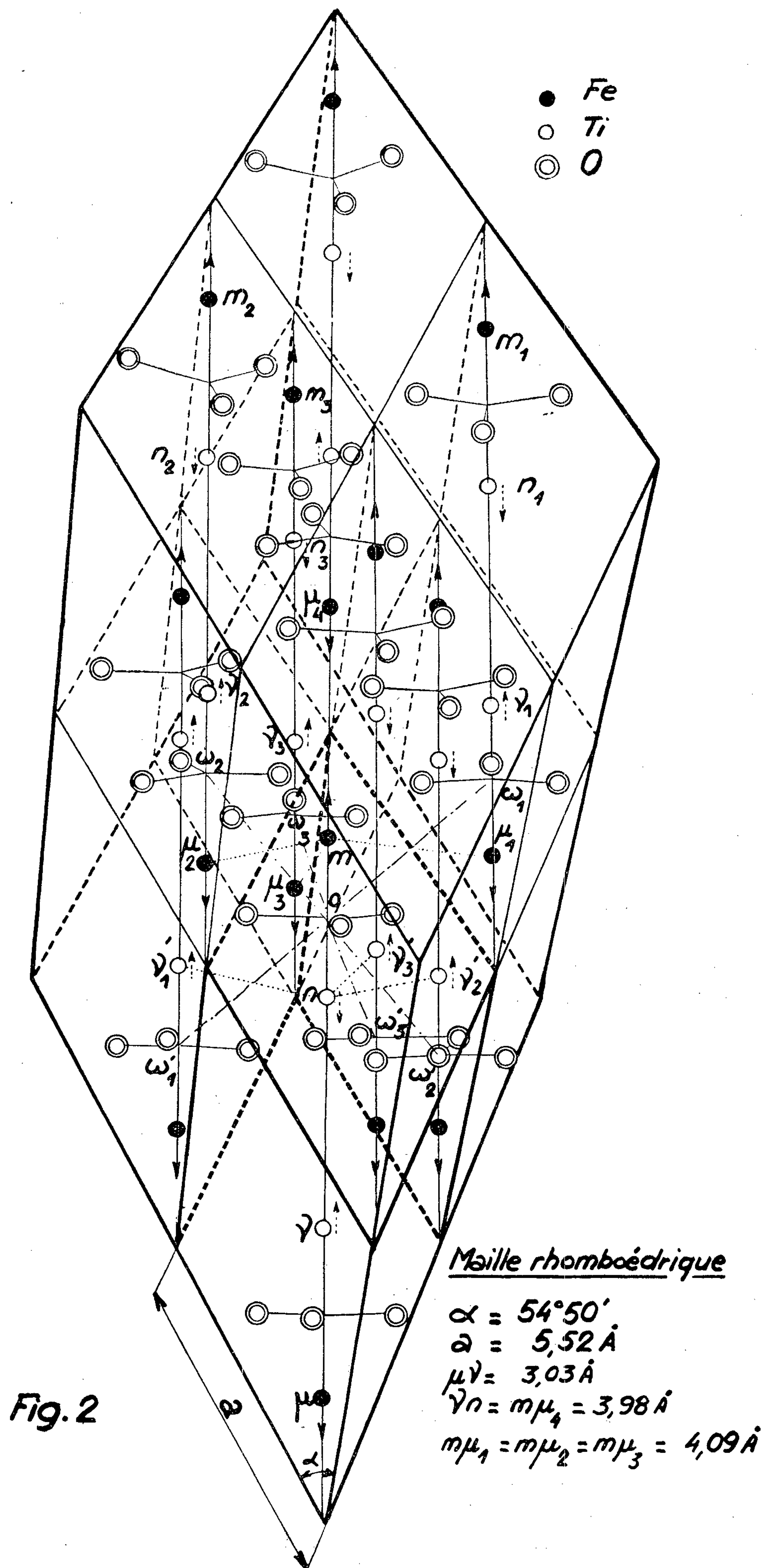


Fig. 2

Structure magnétique de l'ilménite $FeTiO_3$ au dessous de T_λ : 68°K.

d'une petite lamelle d'ilménite ($TiFeO_3$: la crichtonite des minéralogistes français), ayant une masse de 32,4 mg, provenant des combes de la Selle, dans l'Oisans. Les résultats, rapportés à 1 g de substance, représentés sur la figure 1, montrent qu'au-dessous de $T_\lambda = 68^\circ$ K, le cristal devient antiferromagnétique, les moments des atomes magnétiques étant parallèles à l'axe ternaire. Une composition différente de la composition stœchiométrique, la présence d'impuretés permettraient d'expliquer qu'au-dessous de T_λ, $\chi_\perp$ varie légèrement en fonction de la température et que $\chi_\parallel$ ne s'annule pas au zéro absolu, mais nous n'avons pas analysé le cristal qui appartient à la collection du Muséum d'histoire naturelle. Si l'on calcule le coefficient d'aimantation d'une poudre à l'aide des coefficients d'aimantation principaux, on trouve, pour la température de 20° C, une valeur

$$\chi_{moy} = \frac{1}{3}\chi_\parallel + \frac{2}{3}\chi_\perp = \left(\frac{96}{3} + \frac{2}{3}\times 90\right).10^{-6} = 92.10^{-6},$$

très proche de celle, $\chi_{moy} = 96.10^{-6}$, obtenue par R. Chevallier ([1]) pour l'ilménite synthétique.

La structure magnétique représentée sur la figure 2 suppose l'identité des mailles chimique et magnétique, comme dans le cas de Fe_2O_3 ([2]) et Cr_2O_3 ([3]). Si l'on admet la constitution électronique $Ti^{4+}Fe^{+2}O_3^{6-}$, seul l'ion Fe^{2+} est magnétique. Les ions ferreux forment un réseau antiferromagnétique. Chaque ion Fe^{+2}, tel que m, est entouré de quatre voisins, disposés aux sommets μ_1, μ_2, μ_3, μ_4 d'un tétraèdre irrégulier, dont les moments sont antiparallèles à celui de m. Si l'on admet la constitution électronique $Ti^{3+}Fe^{3+}O_3^{6-}$, en supposant de plus un couplage négatif entre les moments des ions Fe^{3+} et Ti^{3+} appartenant à une même molécule, les ions Fe^{3+} et Ti^{3+} forment respectivement deux réseaux antiferromagnétiques. La structure est semblable à celle que présente Cr_2O_3 ([3]) et ([4]) au-dessous de 307°K. On peut dire qu'il se forme au-dessous de T_λ des chaînes $-TiFeO_3-TiFeO_3-$ suivant trois directions parallèles à $O\omega_1$, $O\omega_2$, $O\omega_3$, chacune d'elles faisant un angle de 41°30′ avec l'axe ternaire. Fe_2O_3 ([2]) présenterait au-dessous de 253°K une structure différente, chacun des deux réseaux formés par les atomes tels que m, μ_1, μ_2, μ_3, μ_4, d'une part et n, ν, ν'_1, ν'_2, ν'_3 d'autre part, serait ferromagnétique, les deux réseaux étant couplés négativement par suite de l'interaction négative qui se produit entre les deux ions Fe^{3+} d'une même molécule ([5]). Une telle structure ne peut être envisagée pour $TiFeO_3$, puisqu'elle implique l'existence de propriétés ferrimagnétiques dans le cas de la constitution $Ti^{3+}Fe^{3+}O_3^{6-}$ et de propriétés ferromagnétiques dans le cas de la constitution $Ti^{4+}Fe^{2+}O_3^{6-}$.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1953, p. 973.

(2) Schull, Strauser et Wollan, *Phys. Rev.*, (2), 83, 1951, p. 333.

(3) Brockhouse, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 961.

(4) Mc GUIRE, SCOTT et GRANIS, *Phys. Rev.*, (2), **98**, 1955, p. 1562.
(5) J. WUCHER, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 289; H. BIZETTE et B. TSAÏ, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 182.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Résonance magnétique du niveau 7^3S_1 du mercure.* Note (*) de M. **JEAN BROSSEL** et Mlle **COLETTE JULIENNE**, transmise par M. Jean Cabannes.

Observation de la résonance magnétique du niveau 7^3S_1 du mercure excité optiquement par échelons, à une fréquence de 148 MHz.

La méthode optique de détection (1) de la résonance magnétique permet de déterminer la structure de nombreux niveaux atomiques excités (2). Ces niveaux sont atteints par excitation optique de la vapeur à très basse pression. Nous avons observé la résonance magnétique du niveau 7^3S_1 du mercure en opérant sur la vapeur en présence d'azote à une pression voisine de 6 mm. La figure 1 représente les niveaux les plus bas de l'atome de mercure.

La raie 2537 Å permet d'atteindre le niveau 6^3P_1; les niveaux voisins 6^3P_0, 6^3P_2 sont métastables; l'excitation par échelons permet d'atteindre le niveau 7^3S_1 par illumination simultanée de la vapeur de mercure pure avec les raies 2537 et 4358 Å. Mais l'intensité de la fluorescence réémise est faible et difficilement détectable au photomultiplicateur. Nous avons essayé la méthode sans résultat.

En présence d'azote à des pressions de quelques millimètres, on observe un « effacement » total de la raie de résonance 2537 Å : les collisions avec les molécules N_2 transfèrent les atomes au niveau 6^3P_0 (3) (*fig.* 1). Les concentrations en atomes métastables que l'on peut ainsi obtenir sont considérables (4). L'excitation de la vapeur par la raie 4046 conduit, dans ces conditions, à une réémission intense du triplet 4046-4358-5460 Å par les atomes excités au niveau 7^3S_1. Ce niveau dont la durée de vie est très courte (10^{-8} s) est peu affecté par les collisions (3), (5). Si la raie excitatrice 4046 est polarisée, chacune des raies du triplet réémis est polarisée, même pour une pression d'azote de 6 mm (6). On se trouve donc, dans les conditions dans lesquelles l'observation de la résonance magnétique est possible sur le niveau 7^3S_1.

Le champ magnétique de radiofréquence H_1, nécessaire pour provoquer des transitions entre sous-niveaux Zeeman en un temps de 10^{-8} s est de plusieurs gauss (7). Une des difficultés de l'expérience est de soumettre la vapeur de mercure à des champs de radiofréquence de cette intensité sans provoquer l'illumination de la cellule, malgré la présence d'azote à la pression de 6 mm; les champs électriques H. F. doivent avoir une intensité très faible. On parvient à ce résultat en plaçant la cellule à l'extrémité court-circuitée d'une ligne

de Lécher adaptée. Les conducteurs distants de 3 cm sont deux plaques de cuivre de 6 cm de haut. La ligne, demi-onde, est accordable à l'aide d'un contact mobile et attaquée par liaison directe avec le coaxial de sortie de

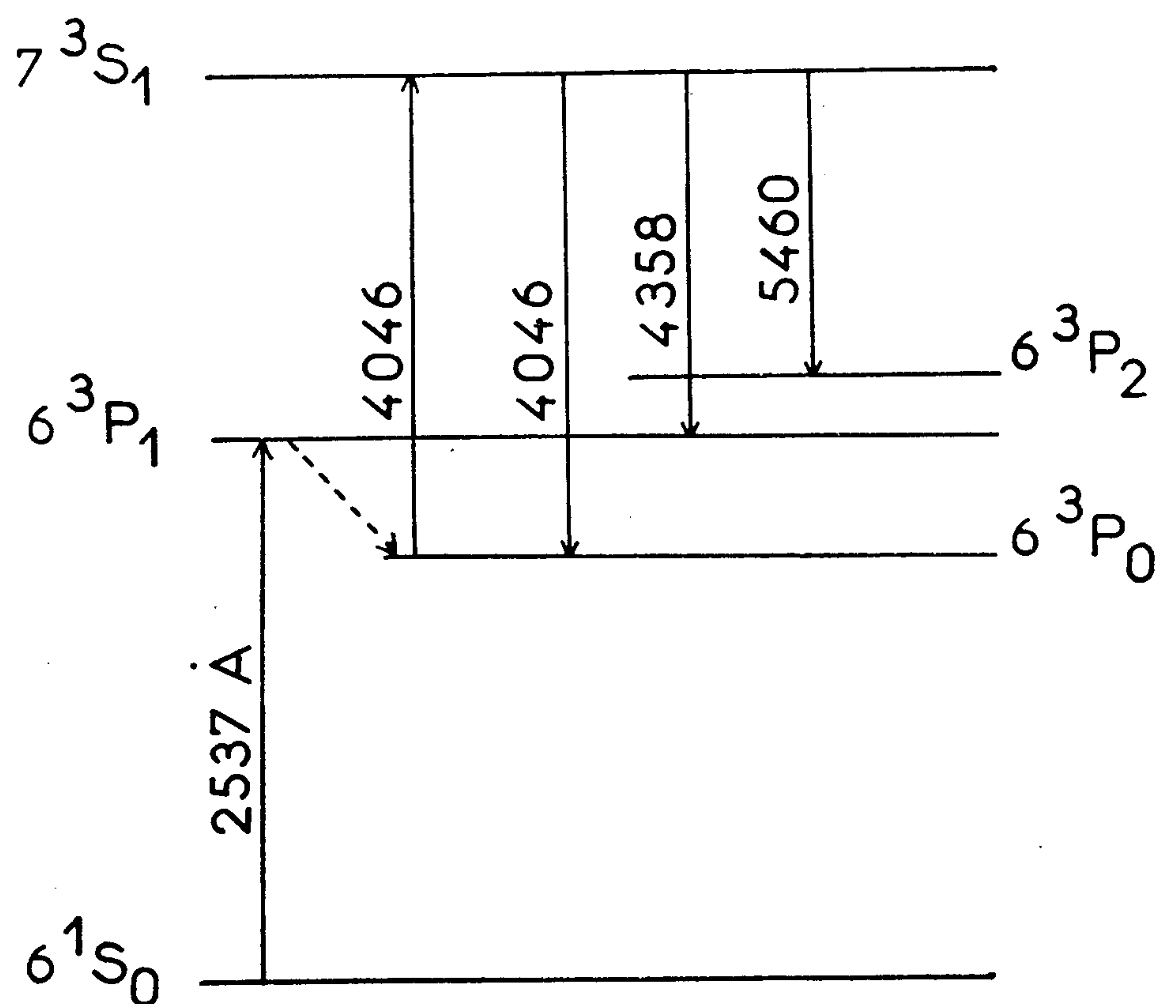


Fig. 1

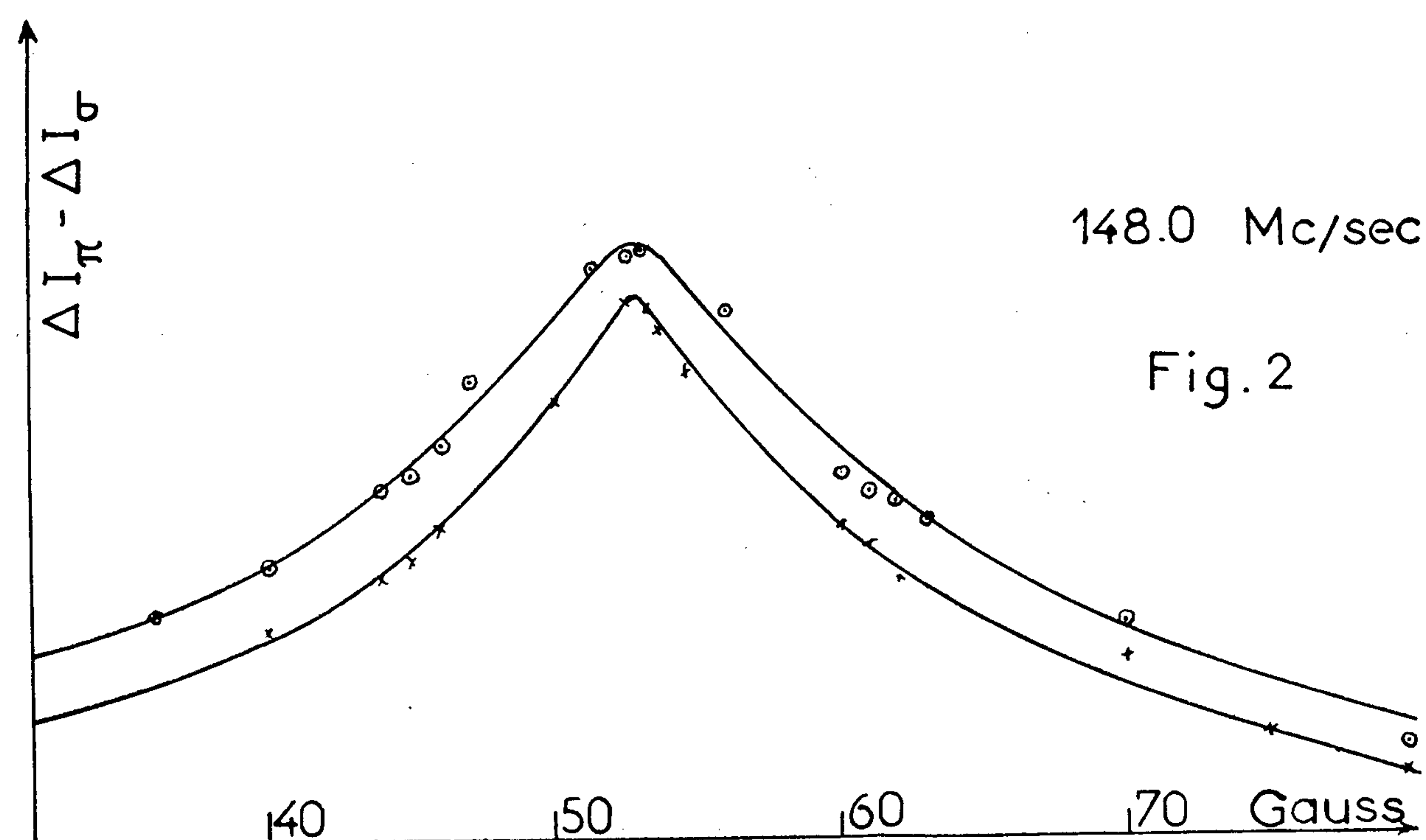


Fig. 2

l'émetteur. La puissance utilisée (à une fréquence de 150 MHz) est de 100 W; le champ linéaire $2H_1$ produit est de l'ordre de 4 gauss au niveau de la cellule. Les fenêtres percées dans les parois de la ligne permettant l'illumination et la

détection ne créent pas d'inhomogénéité préjudiciable du champ H_1. La cellule est placée dans un champ permanent H_0 perpendiculaire à H_1 ; la source lumineuse excitatrice est un tube Gallois basse pression fournissant les raies 2 537 et 4 046 Å. L'excitation pour les deux raies, du type σ, en lumière naturelle, arrive dans la direction de H_0. Quand on fait varier ce champ, le passage par la résonance est détecté par un changement de polarisation de l'émission 4 358 Å. Celle-ci est reçue par deux photomultiplicateurs à travers un filtre bleu et un polaroïde.

La figure 2 montre deux courbes de résonance obtenues avec des puissances de radiofréquence différentes. La largeur considérable de la raie est due à la largeur naturelle du niveau 7^3S_1.

Ces résultats montrent que l'étude de la résonance magnétique des états atomiques excités est possible en présence de gaz étrangers à des pressions de plusieurs millimètres, même lorsque des puissances H. F. considérables sont nécessaires.

L'étude des collisions peut ainsi être abordée par cette méthode.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1213.

(2) J. Brossel, P. Sagalyn et F. Bitter, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 196.

(3) A. C. G. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited atoms*, Cambridge University Press, 1934, p. 187.

(4) R. W. Wood, *Phil. Mag.*, 50, 1925, p. 774; J. A. Berberet et K. C. Clark, *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 506.

(5) E. Brannen, F. R. Hunt, R. H. Adlington et R. W. Nicholls, *Proc. Amer. Phys. Soc.*, V, 5, juin 1955, Meeting at Toronto.

(6) V. von Keussler, *Ann. Physik.*, **82**, 1927, p. 793; A. Kastler, *Thèse* (*Annales de Physique*, 2e série, **6**, 1936, p. 663).

(7) I. I. Rabi, *Phys. Rev.*, **51**, 1937, p. 652; E. Majorana, *Il Nuovo Cimento*, 9, 1932, p. 43.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *La transition* $O^+ \to O^+$ *dans* ^{90}Zr. Note de Mlle **Tosiko Yuasa**, Mme **Jeanne Laberrigue-Frolow** et M. **Louis Feuvrais**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Recherche expérimentale d'électrons de conversion interne et étude du rayonnement γ dans la désintégration de ^{90}Y. L'observation de deux raies d'électrons de conversion interne correspondant à une désexcitation de 1,74 MeV $[e_c/\beta^- = (1,6 \pm 0,6) . 10^{-4}]$ et l'absence de la raie γ correspondant à cette désexcitation $(\gamma/\beta^- < 4,3 . 10^{-6})$ nous permettent de confirmer l'existence d'une transition $O^+ \to O^+$ dans ^{90}Zr.

On sait l'intérêt des transitions $O^+ \to O^+$: l'émission d'un photon monoénergétique est alors complètement interdite et la désexcitation se fait soit par conversion interne en compétition ou non avec une matérialisation interne, soit par émission d'un spectre continu des photons (1).

Il n'existe que peu d'évidences expérimentales de ce phénomène. On connaît les cas certains de ^{16}O (6,04 MeV), RaC′ (1,42 MeV), et ^{72}Ge (0,7 MeV) et ceux probables de ^{8}B (17 MeV), ^{12}C (7,68 MeV) et ^{40}Ca (3,35 MeV).

Jusqu'à ces derniers temps on considérait la désintégration de ^{90}Y comme une émission β^- pure : spectre β^- simple et interdit du premier ordre ($\Delta J = 2$, oui) (2), pas d'émission γ (3), (4). Or récemment A. Storruste (5), étudiant le spectre du rayonnement de freinage interne de ^{90}Y, trouve un excès de photons de grande énergie et suggère l'existence d'une émission γ de 1,4 MeV environ d'intensité de 4 ‰ des β^-.

Par ailleurs, J. Greenberg et M. Deutsch (6), étudiant à l'aide de ^{90}Y, le phénomène de matérialisation interne due à la désintégration β^- trouvent un rapport $e^+/\beta^- = (3,6 \pm 0,9).10^{-5}$, très supérieur à la valeur théorique de Møller (7) ainsi que celle de K. Huang (8) ($\sim 10^{-8}$).

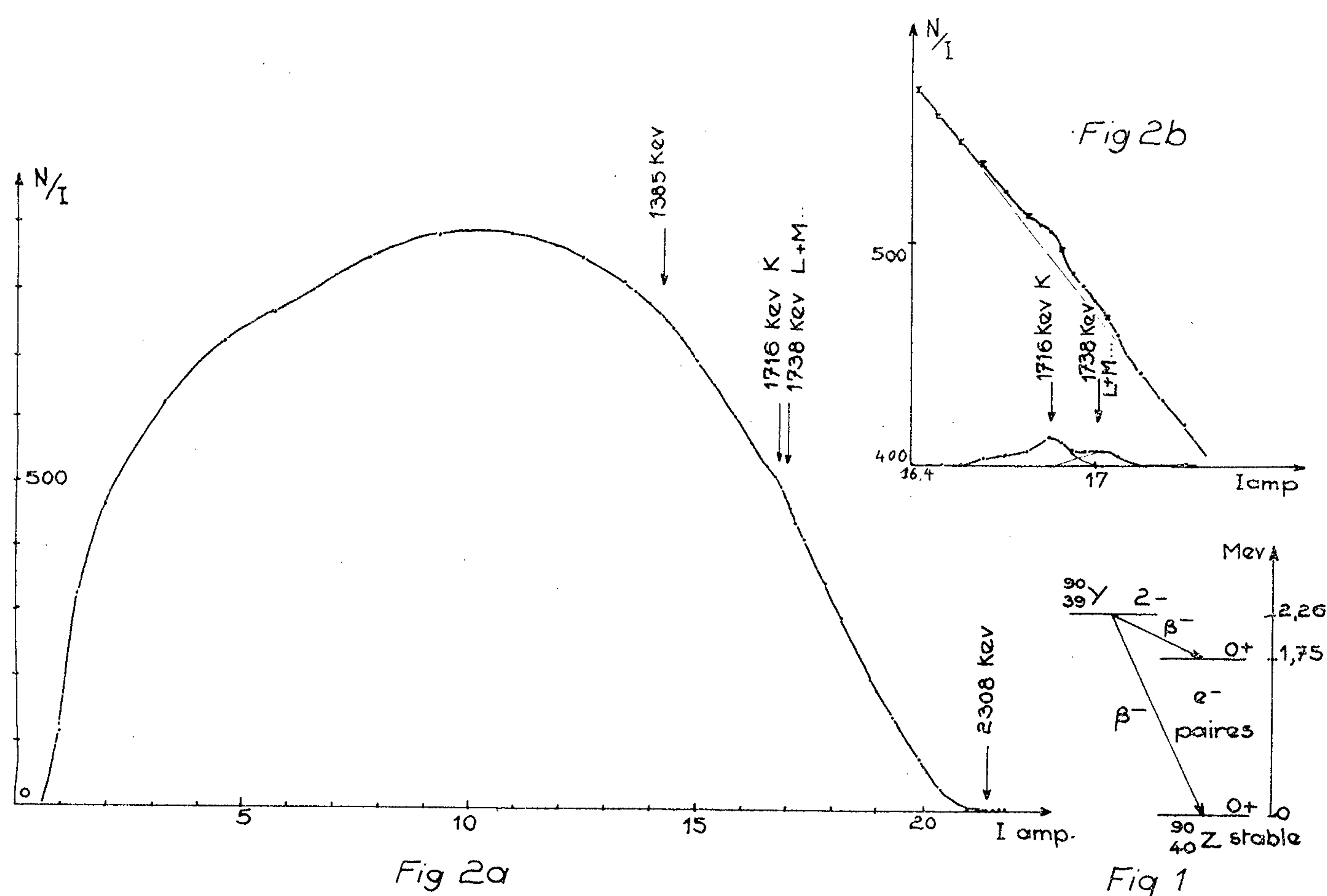
Enfin O. E. Johnson, R. G. Johnson et L. M. Langer (9), guidés par la théorie de K. W. Ford (10) qui prévoit l'existence d'un état excité O^+ dans ^{90}Zr, observent, à l'aide d'un spectromètre β à focalisation à 180°, une raie de conversion interne ($e_c/_{\beta^-} = 5.10^{-5}$) et un spectre de positons ($E_{max} = 0,8$ MeV et $e^+/_{\beta^-} = 2.10^{-4}$), pouvant provenir d'une matérialisation interne dans une désexcitation $O^+ \to O^+$ de 1,75 MeV (*fig.* 1). Ces résultats ont conduit Greenberg et Deutsch (6) à conclure que les positons qu'ils ont observés dans la désintégration de ^{90}Y proviennent de cette matérialisation interne et non pas d'une matérialisation interne accompagnant la désintégration β^-.

Il nous a paru intéressant d'apporter des précisions sur l'existence éventuelle d'une transition $O^+ \to O^+$ dans ^{90}Zr, en raison même du petit nombre de cas d'observation d'un tel phénomène.

Nous avons étudié la désintégration de ^{90}Y à l'aide du spectromètre β à lentille épaisse du laboratoire de Synthèse atomique d'Ivry. Nous avons pu disposer d'une source d'activité spécifique de ~ 1 mC/mg extraite de ^{90}Sr par M. Bonin du laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France par la méthode de chromatographie sur résine échangeuse d'ions (11). Nous avons vérifié sa pureté (dont l'analyse chimique indiquait moins de 10^{-4}) d'impuretés par la mesure de la période de divers points tout le long du spectre β^- qui nous conduit à $T = 64 \pm 1$ h et $^{90}Sr/^{90}Y < 10^{-6}$, et par l'examen du rayonnement γ. Cette source déposée par goutte sur un support de LC 600 de 20 $\mu g/cm^2$, avait une masse superficielle de $\sim 0,3$ mg/cm² et un diamètre de 2,5 mm correspondant, pour les diaphragmes utilisés, à une résolution de $\sim 0,9$ %. Le compteur, ayant une fenêtre de Formvar de 90 $\mu g/cm^2$ était rempli d'un mélange de formiate d'éthyle (20 %) et d'argon (80 %).

Le spectre β^- que nous avons observé (*fig.* 2 *a*), correspond bien, d'après l'analyse de Fermi, à une transition $\Delta J = 2$, oui, entre 0,5 MeV et la limite supérieure et avec la correction C_{1T} précise (12) donne $E_{max} = 2,275 \pm 0,005$ MeV.

L'étude détaillée du spectre compris entre 1,4 et 1,76 MeV a été faite; quatre séries de mesures au cours desquelles 10^5 coups au moins étaient enregistrés pour chaque point indiquent l'existence d'une bosse (*fig.* 2 *b*).



Cette bosse peut se décomposer en deux pics que l'on peut identifier comme étant les raies de conversion interne K et L + M correspondant à une énergie de désexcitation de 1,736 MeV, valeur légèrement inférieure à celle indiquée par Johnson et al. Les intensités de ces pics sont : $e_k/\beta^- \sim 1{,}06.10^{-4}$ et $e_{L+M}/\beta^- \sim 0{,}53.10^{-4}$ MeV. Le rapport e_c/β^- que nous obtenons est supérieur à celui donné par Johnson et col., mais étant données les erreurs on peut considérer que l'accord est bon en ordre de grandeur.

Nous avons étudié le rayonnement γ accompagnant la désintégration de ^{90}Y, à l'aide d'un spectomètre γ à scintillations de NaI (Tl) relié à un sélecteur à 50 canaux. Le spectre obtenu montre qu'au-dessus du rayonnement de freinage externe et interne n'apparaît aucun γ. On peut estimer que l'intensité de la raie γ à 1,736 MeV est inférieure à $4{,}3.10^{-6}\,\beta^-$.

L'existence, que nous confirmons de raies de conversion interne correspondant à l'énergie de désexcitation de 1,736 MeV et le fait que nous n'observons pas de raie γ de cette énergie appuient l'hypothèse de l'existence d'une désexcitation $O^+ \rightarrow O^+$ dans ^{90}Zr.

Le rapport e^+/β^- obtenu par Greenberg et al. est $(3{,}6 \pm 0{,}9).10^5$ tandis que celui obtenu par Johnson et al. est $(2 \pm 1).10^{-4}$. Étant donné que la

méthode de Greenberg et al. nous paraît plus précise, en utilisant la valeur donnée par ces auteurs on obtient : e_k/paires $= 3{,}0 \pm 1{,}5$. D'après la théorie de Thomas, ce rapport est égal à 2,6 (6), ce qui est en accord avec notre résulat.

La désintégration β^- de ^{90}Y ne doit donc pas être simple, et doit conduire au niveau excité O^+ par émission d'un spectre β^- dont $E_{max} \sim 0{,}54$ MeV. L'intensité de cet embranchement β^-, estimée théoriquement, en admettant que la valeur $(W_0^2 - 1) ft$ soit la même pour les deux composantes, est égale à $4{,}25 . 10^{-4}$. Cette valeur est un peu supérieure à $(e_c + e^+)/\beta^- = (2 \sim 3{,}6) . 10^{-4}$ obtenu d'après notre valeur de e_c/β^- et celle de e^+/β^- citées plus haut.

Comme conclusion, nous infirmons le schéma proposé par Storruste et confirmons celui de Johnson et col. Il est donc possible de penser que ^{90}Zr s'inscrit effectivement parmi les cas où se produit une désexcitation $O^+ \rightarrow O^+$.

(1) Pour les principales références théoriques antérieures *voir*, par exemple : S. D. Drell et M. E. Rose, *Prog. Théor. Phys., Japan*, 1952, p. 125; R. H. Dalitz, *Proc. Roy. Soc., London*, **206**, 1951, p. 521.

(2) Pour les références antérieures *voir* A. V. Pohm, R. C. Waddell et E. N. Jensen, *Phys. Rev.*, **101**, 1956, p. 1315.

(3) B. Saraf, J. Varma et C. E. Mandeville, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 1206.

(4) H. Mark, C. Mc Clelland et C. Goodman, *Phy. Rev.*, 98, 1955, p. 1245.

(5) *Thèse*, Univ. Oslo, 1951.

(6) Communication privée.

(7) N. Arley et C. Møller, *Dan. Medd.* **15**, 1938, p. 9.

(8) *Phys. Rev.* (sous presse) citée par Greenberg et col. (6).

(9) *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 1517.

(10) *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1516.

(11) Un article de M. Bonin paraîtra dans le *Bull. Soc. Chim. France*.

(12) M. E. Rose, *β and γ spectroscopy*, Appendix III, Amsterdam, 1955.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion de* $^{22}Na^+$, $^{42}K^+$ *et* $^{137}Cs^+$ *dans des monocristaux de* ClK. Note (*) de MM. **Harirao J. Arnikar** et **Marius Chemla**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Le coefficient de diffusion D de $^{22}Na^+$, $^{42}K^+$ et $^{137}Cs^+$ dans des monocristaux de ClK a été mesuré à des températures comprises entre 570 et 750°. Les droites représentant LogD en fonction de 1/T sont approximativement parallèles et l'énergie d'activation commune est 1,75 eV.

La possibilité d'obtenir des solides à l'état de monocristaux et d'utiliser des indicateurs radioactifs de haute activité spécifique permet d'étudier la diffusion dans les solides dans des conditions idéales. Dans un travail antérieur, Chemla a étudié la diffusion de différents ions dans des cristaux de ClNa (1). D'autres mesures systématiques sont effectuées (2) en vue d'éclaircir le mécanisme de migration des ions dans un réseau.

Dans ces expériences nous avons proposé d'étendre à ClK l'étude de la migration de cations monovalents de différentes grosseurs. Les ions étudiés sont Na^+, K^+ et Cs^+ suivis à l'aide de leurs isotopes radioactifs indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I.

Isotope.	Période.	Origine.
^{22}Na...........	2,6 ans	Séparé sans entraîneur ([3]) après irradiation de Mg par des deutons accélérés au cyclotron du Laboratoire de Physique et Chimie nucléaire du Collège de France
^{42}K............	12,4 h	Obtenu par irradiation de CO_3K_2 à la pile atomique de Châtillon
^{137}Cs...........	35 ans	Séparé sans entraîneur à partir des produits de fission de l'uranium au Commissariat à l'Énergie atomique

Les mesures ont été effectuées à des températures comprises entre 570 et 750° C. Au-dessous de 570°, la migration, très lente, nécessite des durées de chauffage de plusieurs jours; en outre, c'est à cette température qu'apparaissent, pour la conductibilité et la diffusion, des résultats variables avec l'histoire du cristal ([4]).

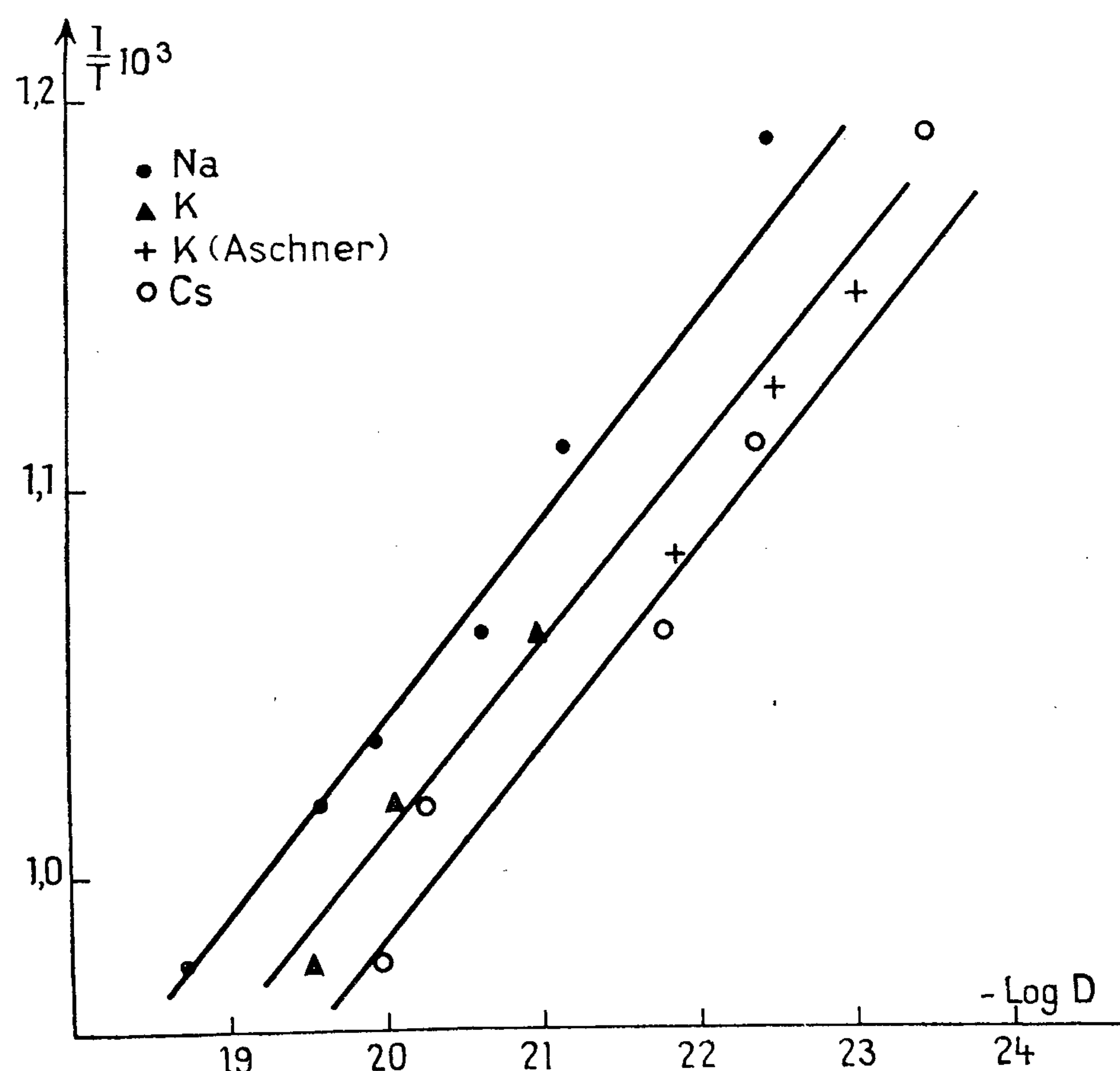
Les expériences ont été conduites suivant une technique déjà décrite : les radioéléments, transformés en chlorures, sont déposés en couche mince par sublimation ([5]) sur des monocristaux de ClK; puis ceux-ci sont soumis à la diffusion pendant des temps variables (environ 4 h à 750° C, 40 h à 570° C). Les courbes de répartition sont ensuite déterminées en découpant les cristaux au microtome en tranches de 33 μ et en mesurant leur activité *a*. Les coefficients de diffusion sont déduits de la droite représentant Log *a* en fonction du carré x^2 de la distance à la surface. Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

$t°$ C.	$D(Na^+)$ (cm^2/s).	$D(K^+)$ (cm^2/s).	$D(Cs^+)$ (cm^2/s).
570................	$0{,}163.10^{-9}$	–	$0{,}060.10^{-9}$
630................	0,619 »	–	0,169 »
670................	1,08 »	$0{,}753.10^{-9}$	0,344 »
695................	2,18 »	–	–
710................	3,25 »	1,99 »	1,61 »
750................	7,55 »	3,11 »	2,13 »

Sur la figure, les valeurs de Log D sont portées en fonction de I/T; les mesures de la constante d'autodiffusion D (K^+) sont complétées par les résultats de J. F. Aschner ([6]). Les droites obtenues sont à peu près

parallèles, ce qui donne aux énergies d'activation des valeurs très voisines soit pour les ions Na^+, K^+, Cs^+, W = 1,75, 1,74, 1,74 eV respectivement. Ce résultat avait déjà été obtenu dans les mesures de diffusion de Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ et Ag^+ dans ClNa [7]; il se retrouve encore dans le cas de la migration de Zn^{++} et Cd^{++} dans Ag métallique [2]. Il apparaît donc de façon à peu près certaine que la grosseur des ions influe peu sur l'énergie nécessaire à leur déplacement.



Dans des expériences complémentaires, nous avons étudié la migration de ^{22}Na, ^{42}K, ^{137}Cs sous l'influence d'un champ électrique suivant la méthode décrite précédemment [8]; les courbes de répartition sont identiques à celles obtenues par diffusion simple, mais leur maximum est déplacé vers la cathode. Les mobilités V ainsi mesurées ont permis de vérifier la relation d'Einstein : $V/D = e/kT$. Il semble donc que le mécanisme élémentaire de diffusion soit le même pour ces ions alcalins; nous pensons que les ions étrangers se substituent simplement aux ions du réseau.

La figure montre en outre qu'à une température donnée le coefficient de diffusion diminue quand le diamètre de l'ion croît; ce résultat est l'inverse de celui obtenu avec ClNa, mais la contradiction n'est qu'apparente, car dans ClK l'espace disponible dans le réseau des cations est plus grand que dans ClNa. Donc pour des ions de rayons voisins de celui de K^+,

les forces de répulsion interviennent peu, et dans le calcul de la fréquence de vibration le potentiel électrostatique joue le rôle le plus important; dans ce cas, il faut s'attendre à des valeurs D_0 proportionneles à $1/\sqrt{M}$. Pour des ions de dimensions plus importantes que celles permises par le réseau, l'influence de la masse est compensée progressivement par l'intervention de forces plus grandes dues à la répulsion; c'est pourquoi les coefficients de diffusion de Na^+, K^+, Rb^+ dans ClNa sont très voisins. Enfin dans le cas où le volume de l'ion étranger est beaucoup plus grand que celui de l'ion du réseau, les forces de répulsion, devenues très importantes, augmentent considérablement la fréquence d'oscillation; c'est ce qui a été observé (7) dans la diffusion de $^{137}Cs^+$ dans ClNa.

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) M. CHEMLA, *Thèse*, Paris, 15 mai 1954.

(2) A. SAWATZKY et F. E. JAUMONT, *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 1627.

(3) M. CHEMLA et J. PAULY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, p. 432.

(4) W. JOST, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 1938, p. 860.

(5) G. CHARPAK et M. CHEMLA, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, p. 490.

(6) *Thèse*, University of Illinois, Urbana, 1954.

(7) M. CHEMLA, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 82.

(8) M. CHEMLA, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 484.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'emploi du microcalorimètre E. Calvet pour la mesure des dégagements de chaleur de courte durée.* Note de MM. **ÉDOUARD CALVET**, **FRÉDÉRIC CAMIA** et Mme **MICHELINE NOEL**, transmise par M. Jean Cabannes.

Un des caractères essentiels du microcalorimètre différentiel et à compensation de E. Calvet est de fournir un enregistrement fidèle, en fonction du temps, du flux total de chaleur Φ perdu par la cellule-laboratoire dans laquelle se produit le phénomène thermique étudié. Ce résultat est obtenu par une disposition convenable d'un certain nombre de thermocouples identiques, entourant presque complètement les cellules et rayonnant très régulièrement autour d'elles.

Les auteurs ont étudié les courbes $\Phi = f(t)$ dans le cas d'une production de chaleur de très courte durée. Elles présentent un maximum très aigu dont l'ordonnée Φ_m est *proportionnel à la quantité totale de chaleur dégagée* (*courbes balistiques*). Il est intéressant de savoir jusqu'à quelle durée de la thermogénèse elles gardent cette propriété.

Le flux de chaleur Φ perdu est relié au temps t par une fonction décomposable en une somme d'exponentielles à termes supérieurs rapidement négligeables. Dans le cas d'un « choc thermique » dû à une source de puissance W_0 constante, fonctionnant pendant un temps très court du, les courbes enregistrées

sont suffisamment exprimées par deux termes exponentiels :

$$d\Phi = a . W_0 (e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t})\, du. \tag{1}$$

Pour un chauffage à puissance constante W_0 de durée assez grande u_0 l'expression (1) se transforme en

$$\Phi = a W_0 \int_0^{u_0} (e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t})\, du, \tag{2}$$

dont l'intégration donne une équation de même forme que (1)

$$\Phi = \alpha\, e^{-\omega_1 t} - \beta\, e^{-\omega_2 t}, \tag{3}$$

avec

$$\alpha = a W_0 \left(\frac{e^{\omega_1 u_0} - 1}{\omega_1} \right); \qquad \beta = a W_0 \left(\frac{e^{\omega_2 u_0} - 1}{\omega_2} \right). \tag{4}$$

On peut donc, à partir d'une expérience quelconque pour laquelle u_0 est connu, ainsi que les coefficients α et β de la courbe expérimentale correspondante, déduire les coefficients α' et β' pour une autre durée de chauffage u'_0 et prévoir la nouvelle courbe. On a en effet

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{e^{\omega_1 u'_0} - 1}{e^{\omega_1 u_0} - 1}\, \frac{\beta'}{\beta} = \frac{e^{\omega_2 u'_0} - 1}{e^{\omega_2 u_0} - 1}. \tag{5}$$

Temps t_m correspondant au maximum d'une courbe enregistrée. — On peut le déduire de l'équation (3) en formant $d\Phi/dt = 0$:

$$t_m = \frac{1}{\omega_1 - \omega_2} \operatorname{Log} \frac{e^{\omega_1 u_0} - 1}{e^{\omega_2 u_0} - 1}. \tag{6}$$

Pour les petites valeurs de u_0, t_m a une valeur *indépendante de* u_0

$$t_m = \frac{1}{\omega_1 - \omega_2} \operatorname{Log} \frac{\omega_1}{\omega_2}. \tag{7}$$

Pour u_0 très grand, t_m devient égal à u_0.

Valeur maximum du flux Φ. — C'est la valeur de Φ correspondant au temps t_m :

$$\Phi_m = \alpha\, e^{-\omega_1 t_m} - \beta\, e^{-\omega_2 t_m}. \tag{8}$$

En remplaçant α et β par leur valeur (4) et en posant : $\omega_1 = \omega$; $\omega_2 = n\omega$; $\omega u_0 = s$, on trouve :

$$\Phi_m = \frac{(n-1)\, a W_0}{n} (e^s - 1)^{\frac{n}{n-1}} (e^{ns} - 1)^{\frac{-1}{n-1}}. \tag{9}$$

Quand s croît, $\Phi_m = f(s)$ tend asymptotiquement vers la limite Φ_p :

$$\Phi_p = \frac{(n-1)\, a W_0}{n\omega}, \tag{10}$$

Φ_p est le *flux de régime permanent* pour une source chaude de puissance W_0.

Pour les petites valeurs de s, $\Phi_m = f(s)$ est *pratiquement linéaire. Pour* $s < 0,1$, le calcul et l'expérience montrent qu'on peut pratiquement considérer Φ_m *proportionnel à* $u_0\,W_0$.

Cas d'un chauffage irrégulier mais court.

L'équation (9), dans le cas d'un chauffage très court, pendant un temps du suffisamment petit pour que la puissance de la source W puisse être considérée comme constante pendant ce temps devient donc :

$$d\Phi_m = \int KW\,du, \tag{11}$$

$$\Phi_m = K\int W\,du = kQ, \tag{12}$$

Q étant la quantité *totale* de chaleur dégagée pendant la thermogénèse *quelle qu'en soit la forme,* pourvu que la durée totale u en soit petite ($s < 0,1$).

Calcul de l'erreur commise en supposant Φ_m *proportionnel à* u.

L'équation (9) peut s'écrire

$$\frac{\Phi_m}{\Phi_p} = (e^s - 1)^{\frac{n}{n-1}}(e^{ns} - 1)^{\frac{-1}{n-1}} = (e^s - 1)\left(\frac{e^s - 1}{e^{ns} - 1}\right)^{\frac{1}{n-1}}. \tag{13}$$

Pourvu que ns soit assez petit, on peut développer en série toutes les exponentielles et effectuer les quotients, ce qui donne en définitive, en négligeant les termes en s de degré supérieur à 3

$$\frac{\Phi_m}{\Phi_p} = n^{-\frac{1}{n-1}}s\left[1 - \frac{ns^2}{24}\right].$$

En conséquence : pour les petites valeurs de u on retrouve bien que Φ_m est sensiblement proportionnel au temps de chauffage ; l'erreur que l'on fait alors vaut : $ns^2/24$. L'expérience a prouvé qu'avec $n = 16$ la formule (14) est valable à 10^{-5} près pour $s = 0,1$ et à 4.10^{-3} près pour $s = 0,2$.

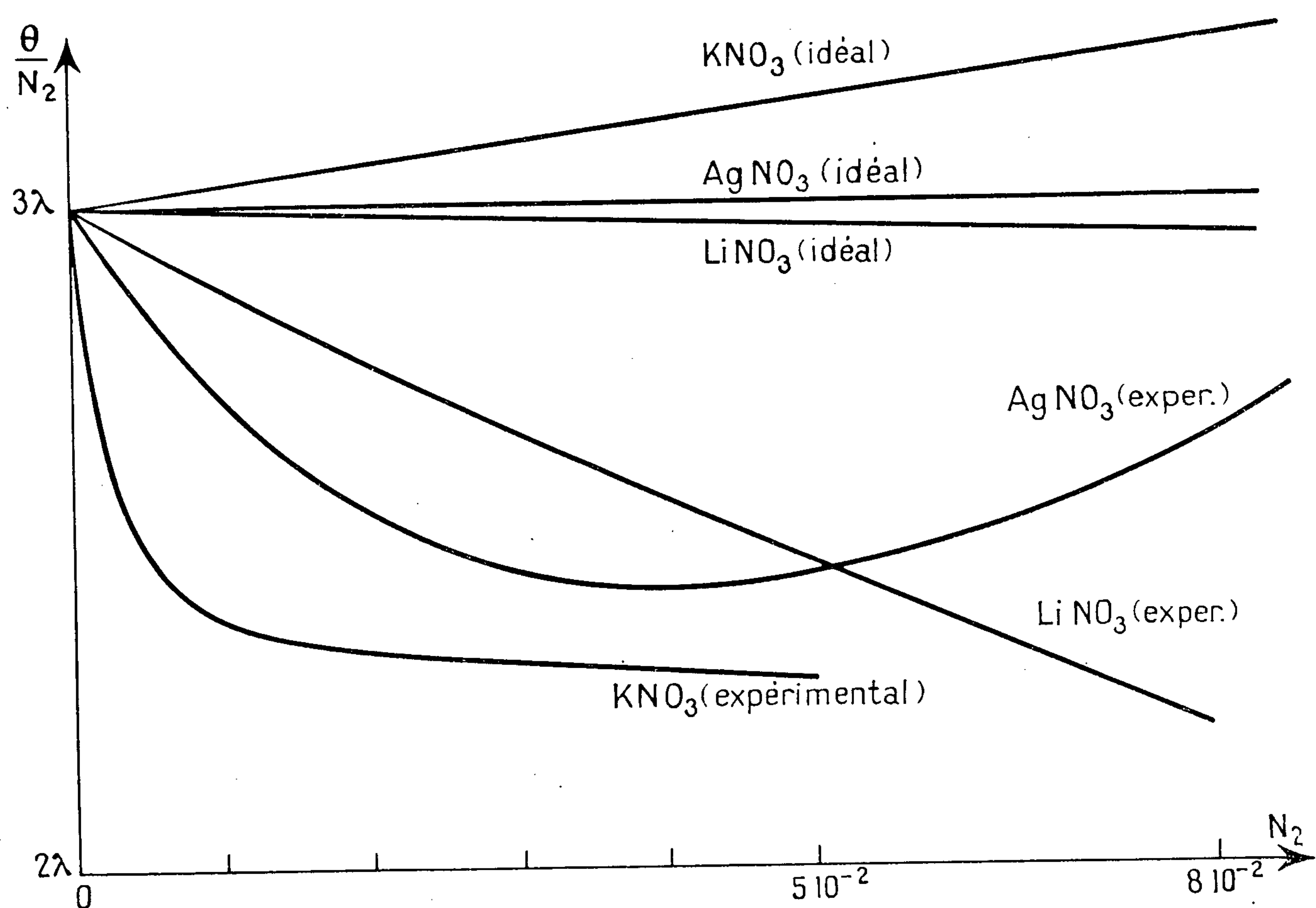
CHIMIE PHYSIQUE. — *La cryométrie des solutions de chlorure de baryum dans différents nitrates fondus.* Note (*) de MM. **Yves Doucet** et **Michel Bizouard**, présentée par M. Eugène Darmois.

La cryométrie des solutions de $BaCl_2$ dans $LiNO_3$ ou $AgNO_3$ fondus montre qu'elles ne sont pas idéales. Mais l'écart est assez faible. Par contre, il est nettement plus grand pour $BaCl_2$ dissous dans KNO_3 fondu. L'hypothèse d'une dissociation partielle est envisagée.

L'étude des solutions de chlorure de baryum dans les solvants suivants : nitrate de potassium, de lithium et d'argent a été commencée dans ce laboratoire par A. Le Duc [1]. Les résultats obtenus nous ont conduits à

reprendre en détail les cryométries de ce sel. Un appareillage amélioré permet d'enregistrer directement la courbe de congélation du mélange. Plusieurs causes d'erreurs systématiques ont été décelées et nous pouvons garantir aujourd'hui la *reproductibilité* des mesures de température à mieux que 0°,1 près, même aux plus grandes températures, avec un couple platine-platine rhodié. Les concentrations déterminées à la balance subissent éventuellement une petite correction d'évaporation.

Dans ces conditions, et en évitant toute surfusion, les courbes de congélation ont été enregistrées pour toutes les concentrations jusqu'au voisinage de l'eutectique, c'est-à-dire, pour le solvant KNO_3 jusqu'à la fraction molaire $N_2 = 0,0479$ ($\theta = 33°,05$) pour le solvant $LiNO_3$ $N_2 = 0,078$ ($\theta = 16°,90$) et par $AgNO_3$ $N_2 = 0,0854$ ($\theta = 36°,48$).



Les courbes cryométriques $\theta/N_2 = f(N_2)$ sont données ci-dessus avec trois échelles d'ordonnées différentes pour faire coïncider les abaissements molaires à l'origine. Si les solutions étaient idéales, le solvant et le corps dissous totalement dissociés, on aurait trois courbes assimilables aux trois droites.

$$KNO_3 : \quad \frac{\theta}{N_2} = 852 + 694\, N_2 + \ldots ;$$

$$LiNO_3 : \quad \frac{\theta}{N_2} = 270 - 71\, N_2 + \ldots ;$$

$$AgNO_3 : \quad \frac{\theta}{N_2} = 463 - 79\, N_2 + \ldots .$$

La courbe expérimentale qui s'écarte le plus de l'idéalité est celle relative au solvant KNO_3.

Le coefficient rationnel moyen d'activité des deux ions du solvant f_1 s'obtient par la relation

$$\text{Log}\left(\frac{2N_1}{3-N_1}f_1\right)^2 = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)+\frac{\Delta C}{2R}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2,$$

où N_1 et T sont les couples de valeurs expérimentales. On passe au coefficient d'activité moyen f_2 de $BaCl_2$ par intégration de la relation de Gibbs-Duhem appliquée aux cinq ions du mélange. L'intégration est faite par la variable auxiliaire de Lewis :

$$h = \frac{N_1}{N_2}\text{Log}\,a_1 + 1.$$

Le tableau suivant montre que le solvant KNO_3 se distingue des deux autres.

	N_2..........	0.	0,002.	0,006.	0,01.	0,02.	0,03.	0,04.	0,05.	0,06.	0,07.	0,08.
KNO_3.	f_2.....	1	0,81	0,68	0,62	0,52	0,49	0,46	0,44	–	–	–
	i......	3	2,74	2,59	2,52	2,44	2,40	2,36	2,33	–	–	–
$LiNO_3$.	f_2.....	1	0,97	0,93	0,90	0,86	0,81	0,78	0,74	0,71	0,68	0,65
$AgNO_3$.	f_2.....	1	0,96	0,90	0,86	0,78	0,73	0,69	0,68	0,67	0,67	0,68

La chute du coefficient d'activité f_2 de $BaCl_2$ est beaucoup plus rapide et fait penser à une dissociation partielle. En toute rigueur l'allure de la courbe cryométrique dépend non seulement du nombre de particules du corps dissous mais encore de celui du solvant comme le montrent les formules de Haase.

Cependant si nous négligeons les termes carrés du développement en série, il reste seulement pour KNO_3 l'expression numérique

$$\frac{\theta}{N_2} = 284\,i\,[1+(1-0{,}063\,i)\,N_2],$$

où l'on reconnaît dans le premier terme l'approximation de Van t'Hoff.

Les valeurs trouvées pour le facteur i sont données à côté du coefficient f_2.

Mais la dissociation partielle n'est pas la seule cause d'écarts à l'idéalité. La différence de dimension des ions de $BaCl_2$ avec ceux du solvant introduit une entropie configurationnelle qui n'est pas celle des mélanges idéaux. Les différences de charge des ions font intervenir une variation de l'énergie interne au moment du mélange et par suite une enthalpie d'excès. Ces explications sont peut-être insuffisantes pour les solvants $AgNO_3$ et $LiNO_3$ où la variation de f_2 est à peu près proportionnelle à la concentration. Pour le solvant KNO_3, il semble qu'à ces mêmes raisons d'écarts doit s'ajouter celle de la dissociation partielle (ou association des ions). Mais alors cette dissociation serait moins grande que celle que nous avons calculée plus haut. Il faudrait calculer le facteur de Van t'Hoff i non pas par comparaison à la courbe idéale, mais plutôt

par rapport à une courbe « moyenne » qui serait celle des solutions de $BaCl_2$ dans les deux autres solvants $AgNO_3$ et $LiNO_3$.

(*) Séance du 16 avril 1956.
(1) *Thèse*, 1953.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du sens de diffusion sur le coefficient de diffusion et sur la concentration des lacunes dans les laitons* α. Note (*) de M. **André Accary**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur présente une méthode originale de détermination du coefficient de diffusion dans les laitons α et montre que le coefficient de diffusion varie notablement avec le sens de diffusion.

Dans un travail que nous avons précédemment publié (1), (2), nous avons étudié la diffusion dans les laitons α en évaporant le zinc par chauffage sous vide. Nous avons perfectionné cette méthode en l'étendant au cas de la diffusion avec enrichissement en zinc et nous l'avons appliquée à la détermination rigoureuse du coefficient de diffusion avec enrichissement ou appauvrissement en zinc.

Dans ce but nous avons chauffé en tube scellé sous vide des éprouvettes de laitons α en présence de tournures de laiton de composition différente. Dans ces conditions le zinc s'évapore à la surface du laiton le plus riche en zinc et va à l'état de vapeur se condenser à la surface du laiton le plus pauvre. Dans nos expériences nous avons maintenu petit le rapport entre la surface de l'éprouvette et celle des tournures. Appelons C_0 et C_s les concentrations initiales respectives de l'éprouvette et des tournures.

Dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus, on peut admettre en première approximation que C_s est la concentration superficielle constante de l'éprouvette puisque la surface des tournures est grande vis-à-vis de celle de l'éprouvette.

Soient Δm la perte de poids par unité de surface de l'éprouvette et ΔC la différence $C_0 - C_s$. Désignons par ρ le rapport $\Delta m/\Delta C$. Le coefficient de diffusion a alors pour expression

$$D = \frac{\pi}{4t}\rho^2, \tag{1}$$

t étant la durée de diffusion.

Cependant, l'utilisation sans précautions de la relation (1) conduit à des résultats erronés car :

1° Pour que l'hypothèse selon laquelle C_s est la concentration superficielle en zinc de l'éprouvette soit exacte, il faudrait que la surface des tournures soit infinie vis-à-vis de celle de l'éprouvette.

2° Le calcul conduisant à l'expression de D admet que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration.

3° Enfin, l'effet Kirkendall-Smigelskas entraîne des variations de volume de l'éprouvette ainsi que l'apparition de porosités dans la zone de diffusion, ce qui perturbe les conditions géométriques du phénomène.

Remarquons que ces causes d'imprécision diminuent avec ΔC et s'annulent avec cette quantité. Or, Δm s'annule en même temps; cependant si le coefficient de diffusion D reste défini pour $C = 0$, le rapport ρ doit tendre vers une valeur finie ρ_0 quand ΔC atteint zéro.

Nous obtiendrons donc une valeur exacte du coefficient de diffusion en déterminant expérimentalement ρ pour plusieurs valeurs de ΔC (et pour une même concentration C_s), en extrapolant pour $\Delta C = 0$ la courbe représentative de ρ en fonction de ΔC et en portant dans l'expression de D la valeur ρ_0 ainsi obtenue.

En adoptant dans chaque cas les valeurs moyennes nous obtenons pour 1 h de diffusion à 780° C les résultats suivants :

Sens de diffusion.	ρ_0 (mg/cm²/g/cm³).	D (cm²/s).
Enrichissement en zinc...........	$1,7 \pm 0,5$	$D_E = (6 \pm 2).10^{-10}$
Appauvrissement en zinc.........	$3,7 \pm 0,5$	$D_A = (3 \pm 1).10^{-9}$

On voit que le coefficient de diffusion avec appauvrissement en zinc est environ cinq fois supérieur au coefficient de diffusion avec enrichissement.

Ce résultat nous a permis de déterminer la concentration des lacunes dans chacune des régions de la zone de diffusion.

En effet, au cours d'un travail précédent ([3]), nous avions étudié par une méthode de micrographie quantitative la sursaturation des lacunes dans la zone de diffusion avec appauvrissement en zinc d'un laiton 70/30 dont on évapore le zinc sous vide.

Nous avons repris l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude en admettant que le rapport D_L/D_A du coefficient de diffusion des lacunes au coefficient D_A des atomes est égal à la concentration n_∞ des lacunes (ce qui signifie que les flux des atomes et des lacunes sont opposés et égaux). Nous avons obtenu la relation

$$n_\infty \simeq \frac{2RC_0}{\pi^{\frac{1}{2}} K_3 \Delta m},$$

R, rayon des porosités microscopiques ; C_0, concentration initiale du laiton ; K_3, constante voisine de 1,6 ; Δm, perte de poids par unité de surface.

Ceci nous conduit à $n_\infty \simeq 5.10^{-2}$ à 780° C.

La concentration des lacunes dans la zone de diffusion avec appauvrissement en zinc serait donc de l'ordre de cinq lacunes pour 100 atomes.

Or nous avons évalué dans la première partie de la présente Note le rapport $\delta = D_A/D_E$, ceci permet de calculer la concentration ν_∞ des lacunes dans une zone de diffusion avec enrichissement, dans l'hypothèse du mécanisme lacunaire de diffusion. En effet, dans cette hypothèse, le rapport δ des coefficients de diffusion est aussi celui des concentrations de lacunes :

$$\nu_\infty = \frac{n_\infty}{\delta}, \qquad \text{d'où} \qquad \nu_\infty \simeq 10^{-2} \text{ lacune/atome.}$$

Au cours de la diffusion avec enrichissement en zinc la concentration des lacunes serait donc de l'ordre d'une lacune pour 100 atomes. Meachan et Egglestone ([4]) ont déterminé par mesure de résistivité la concentration d'équilibre des lacunes dans le cuivre à haute température. Ils ont trouvé 2.10^{-3} à 10^{-2}. Si nous rapprochons nos résultats de ces valeurs, nous voyons que, au cours de la diffusion avec enrichissement en zinc, la concentration des lacunes doit être sensiblement égale (ou peut être légèrement inférieure) à la concentration d'équilibre. Au cours de la diffusion avec appauvrissement en zinc elle lui est largement supérieure.

On peut expliquer ces constatations en se rappelant que le zinc diffuse environ cinq fois plus vite que le cuivre ([5]). Au cours de la diffusion avec appauvrissement en zinc, il y a donc constamment génération de lacunes. Dans le cas de la diffusion avec enrichissement en zinc il y a au contraire constamment destruction de lacunes, ce qui expliquerait leur concentration inférieure à la saturation.

(*) Séance du 5 mars 1956.
([1]) A. Accary, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1301.
([2]) A. Accary, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1709.
([3]) A. Accary, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 519.
([4]) *Acta Met.*, 2, 1954, p. 681.
([5]) R. Resnick et R. W. Balluffi, *J. Metals*, 7, 1955 (9 sec. 2), p. 1004.

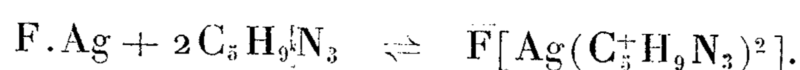
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude physicochimique du complexe histamine-fluorure d'argent. Relation entre la viscosité et l'absorption dans l'ultraviolet.* Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Le complexe, en milieu aqueux, passe de façon continue de l'état de solution vraie à celui de gel épais. L'absorption dans l'ultraviolet est anormalement croissante, ce qui laisse prévoir un remaniement moléculaire.

Dans une étude précédente, nous avons établi que le fluorure d'argent donne avec l'histamine et non avec les autres amines ayant une action sur le système nerveux un complexe pouvant être obtenu à l'état de solution vraie ou de gel. Ce complexe peut devenir un réactif de l'histamine, ce que nous étudions d'autre part.

Ce complexe histamine-fluorure fait l'objet d'une étude physicochimique.

En solution, sa formule exacte a été établie par la méthode des variations continues appliquées à l'absorption lumineuse. Comme pour le complexe nitrate d'argent-histamine, le maximum d'absorption apparaît très net pour 66 % d'histamine indépendamment de la longueur d'onde et pour des solutions équimoléculaires variant de M/100 à M/1000 observées sous une épaisseur de 10 mm, l'équation de l'équilibre est donc ici encore :



$$F.Ag + 2C_5H_9N_3 \rightleftharpoons F[Ag(C_5H_9N_3)_2].$$

L'étude des solutions non équimoléculaires donne pour la constante K d'équilibre la valeur 3.10^{-10} déjà trouvée pour le complexe nitrate d'argent-histamine, ce qui laisse entendre que l'anion ne figure pas dans le complexe et que le cation complexe est bien le même.

D'autre part, les variations continues appliquées à l'étude du pH pour les solutions M/100, M/500 et M/1 000 donnent un point d'inflexion pour 66 % d'histamine.

Une étude électrochimique et l'action des colorants apportent quelques données sur la structure du gel.

Le gel, lavé à l'eau et à l'alcool, est mis dans un tube en U, les électrodes étant distantes de 4 cm, on observe pour une tension aux bornes :

de 6 V, un courant de 0,5 mA;
de 4 V, » de 0,2 mA;
de 2 V, » de 0,05 mA.

Au début de l'électrolyse, le gel flocule à l'anode et reste inaltéré à la cathode. Le gel est donc détruit par les charges positives. L'analyse des compartiments révèle que l'argent et l'histamine se rendent à la cathode et le fluorure à l'anode.

Le gel serait peut-être constitué de micelles dont le cation complexe constituerait le noyau. Sa constitution micellaire est d'autant plus probable que ce gel n'est pas réversible.

Le gel ne fixe pas les colorants basiques mais adsorbe les colorants acides.

La relation peut s'expliquer par l'échange ionique suivant :



$$\overline{Col}\,\overset{+}{M} + \left[His_2^{+}Ag\right]\overline{F} \rightarrow \overline{Col}\left[His_2^{+}Ag\right] + \overset{+}{M}\,\overline{F}.$$

Le fluor est caractérisé dans l'eau de lavage du gel une fois coloré.

On observe, au microscope, que le colorant est fixé à la périphérie et sur les parties saillantes du gel (les filaments sont très colorés).

Ce gel accroît le nombre de ses filaments tandis que son état devient de plus en plus consistant lorsque la concentration de ses constituants augmente. D'autre part, il semble que l'absorption dans l'ultraviolet, qui est elle-même liée à l'association moléculaire, soit anormalement croissante dans les mêmes conditions. Il paraît intéressant de chercher un rapprochement entre la consis-

tance du gel et son absorption lumineuse dans les mêmes conditions de température et de temps.

L'étude statique suivante a été faite à 21° et au temps zéro.

Si l'on prend, dans les proportions du complexe, les constituants en solutions équimoléculaires variant de M/100 à M/48, on observe un fluide dont la viscosité mesurée approximativement au viscosimètre d'Ostwald passe de 1,33 pour M/100 à 3 pour M/48. Pour des concentrations plus élevées, le gel apparaît de plus en plus consistant.

Dans un gel M/48 une bille d'acier de 0,1594 g descend sur une longueur de 6 cm en moins de 1 s.

Dans le gel M/24 la même bille tombe en 10 s environ

Dans le gel M/12 une bille de 0,3501 g ne pénètre pas.

Il semble que M/12 soit la concentration maxima du gel parfaitement transparent; au-dessus de ce chiffre, il devient opalescent.

Comme la consistance du mélange; son absorption dans l'ultra-violet varie d'une façon continue et le coefficient d'extinction calculé pour les concentrations M/12, M/15, M/18, M/24, M/27, M/30, M/36, M/48, M/60, M/100 se situe sur une courbe ayant l'allure d'une branche de parabole. La croissance de la fonction s'exprime par les chiffres suivants pour

C....................	$\frac{M}{100}$	$\frac{M}{48}$	$\frac{M}{24}$	$\frac{M}{12}$
ε....................	40	47,5	54	66

Il est certain que la concentration du complexe varie avec celle des constituants, se complexe étant lui-même très absorbant. Aussi, il paraît utile de compléter ces observations par une étude cinétique, la concentration et la température étant maintenues constantes.

Les mélanges M/48, M/100, M/200, M/400 sont observés pendant 1 h.

Le mélange M/48 présente à l'instant zéro un caractère homogène et son débit est uniforme, mais au bout de 1 h des fragments de gel apparaissent de part en part dans le mélange. Si l'on prélève la partie demeurée fluide de ce mélange, on trouve son coefficient d'extinction très rigoureusement inchangé tandis que le gel apparu est nettement plus absorbant. Ainsi, pour 2 750 Å, ε passe de 47,5 à 62,4 et pour 2 450 Å, ε passe de 398,4 à 480.

Il n'y a donc pas, comme on pourrait le craindre, une rétention avec élimination d'eau susceptible de changer les concentrations et de marquer le début d'une évolution chimique, mais bien *un état plus solide qui est lié à une absorption plus grande*. Le mélange M/100 reste un fluide homogène pendant l'observation mais sa viscosité mesurée au viscosimètre d'Ostwald passe de 1,33 à 2 et parallèlement son coefficient d'extinction passe de 40 à 48. Les mélanges M/200 et M/400 ne varient pas sensiblement pendant le temps d'observation; ni le coefficient d'extinction, ni le chiffre de la viscosité ne sont affectés.

Dans les mélanges M/200 et M/400, peut-être est-il permis d'admettre que la liberté moléculaire très grande laisse apparaître le complexe monomère, tandis que dans le mélange M/100 la polymérisation commencée se poursuit avec le temps. Lorsque la concentration est plus forte, il est probable que des agrégats de molécules, de plus en plus considérables, prennent naissance, ce qui rend le gel à la fois plus consistant, plus chargé de filaments et plus absorbant.

Peut-être la liaison hydrogène entre-t-elle pour une large part dans la formation de ces agrégats qui présentent avec la matière vivante une si curieuse parenté structurale. La question est à l'étude.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'épaisseur de la couche dite « amorphe » du quartz par la diffraction des électrons*. Note de M. **Charles Alexanian** [1], transmise par M. Albert Policard.

Le quartz naturel présente une pellicule superficielle amorphe de 100 Å environ. Enlevée par l'acide fluorhydrique, cette pellicule se reforme sous l'influence de l'humidité ambiante. Intérêt de cette notion au point de vue de la pathogénie de la silicose : le réseau cristallin du quartz n'est jamais immédiatement en contact avec les tissus vivants.

Le quartz peut être recouvert par une couche superficielle très mince. Différents auteurs lui ont attribué une structure colloïdale ou amorphe, et trouvé une épaisseur de : 300 Å d'après G. Nagelschmidt, R. L. Gordon et D. G. Griffin [2]; 300 à 600 Å d'après J. G. Gibb, P. D. Ritchie et J. W. Sharpe [3]; 700 Å d'après A. F. Boyer [4]; 1100 à 1500 Å d'après P. B. Dempster et P. D. Ritchie [5]; 1200 à 1500 Å d'après L. Le Bouffant [6]; 5 000 Å d'après E. Armstong [7] et même 0,9 Å seulement d'après O. S. Heavens [8].

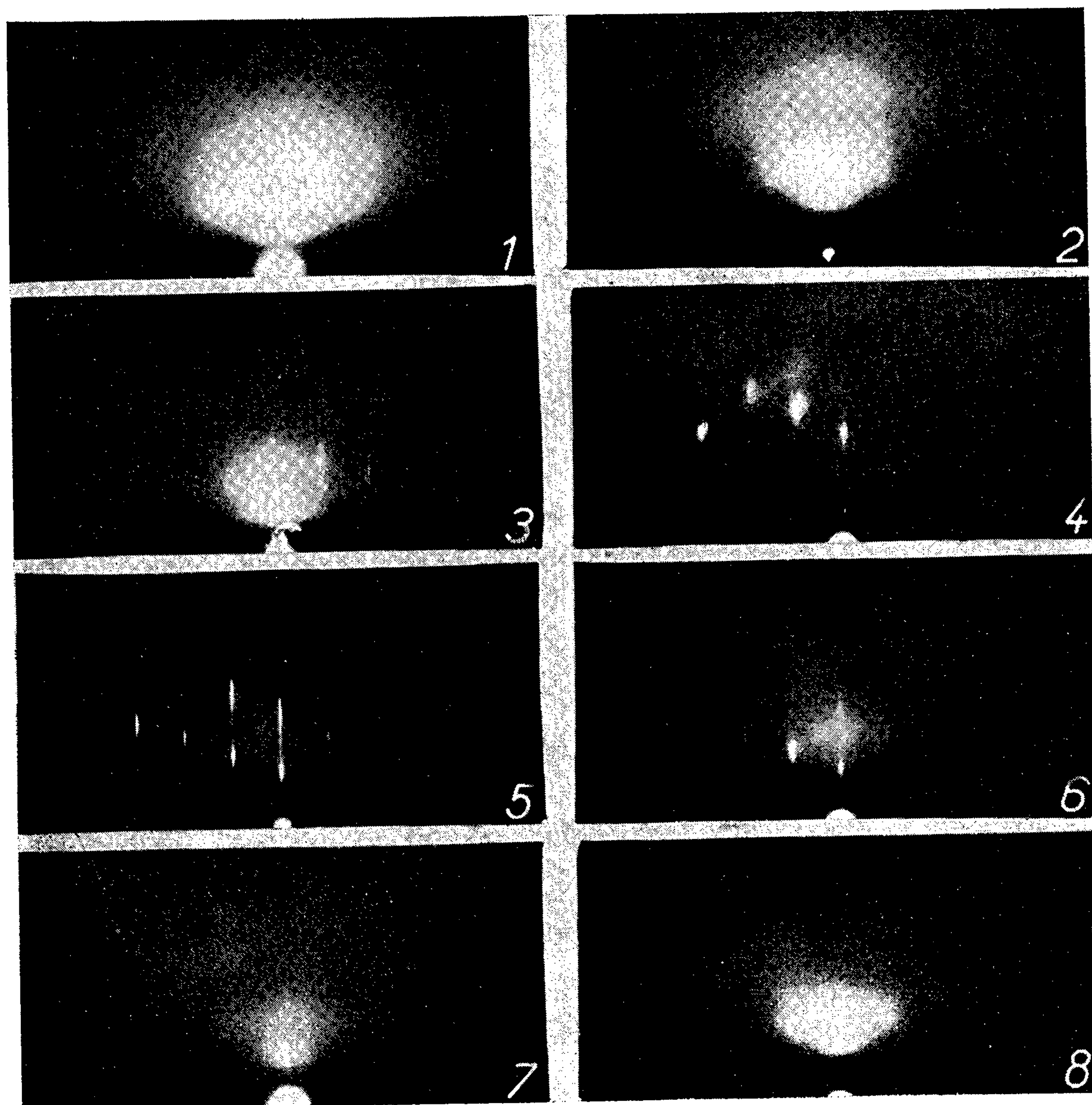
En présence d'une telle diversité de valeurs numériques, nous avons taillé une dizaine de plaquettes (faces p) de quartz, de 2 à 3 mm d'épaisseur sur des cristaux en provenance des Alpes. Nous les avons dégraissées dans l'heptane et nettoyées à l'acide chlorhydrique dilué. Lavées et séchées à 130° C, nous les avons examinées sous incidence rasante par la diffraction des électrons. Les faces p nous ont donné, chaque fois, un spectre à 3 halos (axes vers 3,38, 2,46 et 1,30 Å).

Nous les avons attaquées ensuite pendant 10 mn avec de l'acide fluorhydrique dilué à 50%, lavées, séchées et examinées. Comme précédemment, nous avons observé :

Après une première attaque : un réseau *faible* du quartz avec halos intenses (*fig.* 3);

Après une deuxième attaque : un réseau *renforcé* du quartz avec halos affaiblis (*fig.* 4);

Après une troisième attaque : un *beau* réseau du quartz *sans* halo (*fig.* 5).



Face *p*.

(1) Dégraissée dans l'heptane; (2) Nettoyée dans ClH; (3) 1re attaque à FH; (4) 2e attaque à FH; (5) 3e attaque à FH; (6) 1er jour, laissée à l'air libre; (7) 2e jour, idem; (8) 3e jour, idem.

Dès cet instant, nous y avons vaporisé sous le vide, une très mince couche d'aluminium, en répétant l'opération pour augmenter son épaisseur jusqu'à la disparition totale du réseau du quartz.

Nous avons dosé alors la quantité de l'aluminium ainsi déposé par la spectrographie d'émission et calculé l'épaisseur de cette couche d'aluminium en connaissant exactement la surface exposée. Nous avons obtenu des

valeurs numériques oscillant entre 83 et 108 Å dont la moyenne serait cantonnée autour de 95 à 100 Å.

La solubilité de ce quartz dans l'eau spectrographiquement pure sans silice ne semble pas être affectée par la présence de CO_2. Nous avons enlevé, en effet, avec ou sans barbottage de CO_2, sur les faces des cristaux entiers de quartz, 30 Å d'épaisseur en 216 h et 70 Å d'épaisseur en 750 h (25 g de cristaux entiers de 5 000 mm² de surface dans 45 cm³ d'eau pure).

Un autre fait est important. Une fois le réseau mis à nu, lorsqu'on le laisse à l'air libre, et plus particulièrement dans une atmosphère relativement humide, ce réseau disparaît au bout de 24 à 72 h. Une nouvelle couche « amorphe » se régénère ainsi et les 3 halos mentionnés ci-dessus réapparaissent en se substituant progressivement au spectre du réseau.

Cette « régénération » peut se renouveler après chaque décapage à l'acide fluorhydrique, sans restriction. Ainsi :

a. Le quartz naturel comporte déjà en lui-même une pellicule « amorphe ou désorganisée » équivalente à celle de 100 Å d'épaisseur d'aluminium environ;

b. Enlevée à l'acide fluorhydrique et le réseau mis à nu, cette pellicule se régénère dans l'atmosphère. Sa durée de régénération est fonction du degré d'humidité de cette dernière;

c. La couche ainsi régénérée a une épaisseur variable, mais certainement faible.

Ces résultats expérimentaux présentent, par ailleurs, un autre intérêt, d'ordre biologique, en ce qui concerne le mécanisme pathogénique de la silicose. Le milieu organique où pénètrent les poussières de quartz est aqueux. *Les éléments vivants ne prennent donc pas directement contact avec le réseau cristallin.* Ils en sont séparés par une couche de silice hydratée amorphe recouvrant celui-ci. Cette notion permet de douter de l'exactitude des conceptions qui rattachent l'action nocive du quartz à des processus liés au réseau cristallin lui-même.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Nicole Saillard et M. Gérard Tichoux.

(2) *Nature*, **169**, 1952, p. 539.

(3) *J. App. Chem.*, **3**, 1953, p. 213.

(4) *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.*, **77**, 1954, p. 1116.

(5) *Nature*, **169**, 1952, p. 538.

(6) Communication personnelle, 1956.

(7) *J. Bell. Syst. tech.*, **25**, 1946, p. 136.

(8) *Acta Crist.*, **6**, 1953, p. 571.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Interprétation de l'instabilité de l'invar et des ferronickels réversibles.* Note (*) de M. **Émile Josso**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La théorie de P. Chevenard permet une interprétation plus complète de l'ensemble des phénomènes d'instabilité dans les ferronickels réversibles, si l'on admet que la phase carburée, cause du vieillissement, n'est pas la cémentite, mais un percarbure.

Les ferronickels réversibles de pureté industrielle, et particulièrement l'invar (36 % Ni), refroidis rapidement après maintien à haute température, sont le siège d'un vieillissement progressif à la température ambiante, qui se traduit par une lente variation de volume. Ch.-Ed. Guillaume, qui découvrit ce phénomène et décrivit un moyen de l'accélérer par étuvage prolongé, a montré que la grandeur et le signe de cette instabilité dimensionnelle (mesurée conventionnellement par la variation relative de longueur au bout d'un séjour de 100 h à 100° C), étaient fonction de la composition (1) : pour une teneur en carbone donnée, l'indice d'instabilité, faiblement positif à 25 % Ni commence par croître quand augmente la concentration en nickel, il passe par un maximum pour la teneur correspondant au minimum de la dilatabilité, puis il décroît, s'annule vers 42 à 43 % Ni, et devient ensuite négatif pour atteindre sa plus forte valeur négative vers 55 % et s'annuler à nouveau au voisinage de 70 % Ni. Ayant constaté que la grandeur maximum de l'indice était, en première approximation, proportionnelle à la teneur en carbone, Ch.-Ed. Guillaume formula l'hypothèse que l'instabilité était liée à l'anomalie dilatométrique réversible associée à la transformation magnétique du carbure de fer Fe_3C (cémentite). Il en conclut que le vieillissement serait supprimé si l'on fixait le carbone par un élément, tel le chrome, ayant plus d'affinité pour lui que le fer.

Bien que le remède se soit révélé efficace, l'hypothèse de départ a été reconnue insuffisante, comme l'a montré P. Chevenard (2) qui lui a substitué l'interprétation suivante : le carbone, initialement conservé en solution solide par le refroidissement rapide, précipite peu à peu sous forme de cémentite pure ou complexe, ce qui a pour effet de *soustraire à l'austénite une certaine quantité de fer*; le décalage consécutif de la composition, vers les hautes teneurs en nickel, se répercute sur l'amplitude de la condensation anomale associée à la transformation magnétique : il en résulte une expansion si la concentration en Ni est inférieure à 41,5 % Ni, une contraction dans le cas contraire.

J'ai été amené à proposer une modification de cette dernière théorie pour tenir compte d'un certain nombre de faits expérimentaux complémentaires (3) succinctement exposés ci-dessous : l'invar trempé ayant subi un séjour prolongé à 100°C est stabilisé, c'est-à-dire que ses variations de dimensions au cours du

temps restent désormais insignifiantes. Mais cette stabilité n'est pas définitivement acquise : l'alliage redevient apte au vieillissement lorsqu'on le refroidit rapidement après l'avoir chauffé au-dessus de 100° C. Son indice d'instabilité, déjà non négligeable dès que la température de trempe atteint 130° C, croît avec la température jusqu'à 220° C environ; au-delà de ce point, il demeure stationnaire, même si la trempe est effectuée depuis 1100° C. Par conséquent, l'instabilité redevient totale si l'on stéréotype, par refroidissement rapide, l'état de l'alliage porté à 220° C. Ce « rajeunissement » est donc causé par un phénomène renversable, dont la température de renversement complet est comprise entre 200 et 220° C. Ce phénomène affecte de manière sensible l'induction magnétique à saturation, qui, pour un invar carburé, est abaissée par la trempe et relevée par le traitement de stabilisation.

Dans une étude très approfondie sur le comportement dimensionnel de l'invar, B. S. Lement, B. L. Averbach et Morris Cohen ([4]) sont arrivés à des résultats expérimentaux tout à fait voisins. Ils attribuent l'expansion spontanée de l'alliage à une redistribution des atomes de carbone dans des sites privilégiés avec, éventuellement, formation de zones de Guinier-Preston. Cette interprétation ne paraît pas de nature à fournir une explication des variations d'ampleur de l'instabilité avec la composition, notamment de son changement de signe entre 40 et 45 % Ni, alors que la théorie de P. Chevenard, non seulement justifie cette inversion, mais encore permet de prévoir qualitativement l'acroissement d'induction à saturation de l'invar au cours du vieillissement : en effet, de 30 à 50 % Ni environ, l'induction à saturation des ferronickels augmente régulièrement avec la teneur en nickel. Dans le domaine entourant 36 % Ni, le gain à l'ambiante est de l'ordre de 700 Gauss quand la concentration s'élève de 1 %. Par conséquent, l'enrichissement en nickel consécutif à la soustraction de fer par précipitation de carbure doit entraîner un relèvement de la saturation magnétique; à l'opposé, le traitement de « rajeunissement » aura pour corollaire un abaissement de cette grandeur.

Il paraît difficile, toutefois, d'imputer le « rajeunissement » par trempe à 220° C à une remise en solution de la cémentite, qui ne se produit, généralement, qu'à température beaucoup plus élevée. Pareille redissolution devient plus plausible si l'on formule l'hypothèse que la phase carburée responsable de l'instabilité n'est pas une cémentite, *mais un percarbure* ayant des propriétés se rapprochant de celles du carbure de G. Hägg ([5]) Fe_2C, dont on sait qu'il ne se forme qu'à température relativement basse et qu'il est beaucoup moins stable que Fe_3C. Par ailleurs, la séparation complète du carbone sous forme de cémentite, composé fortement ferromagnétique, et l'enrichissement en nickel consécutif, produiraient, au cours du vieillissement, une majoration d'induction magnétique très supérieure à celle observée expérimentalement. La formation de Fe_2C, soustrayant une quantité de fer moins importante, rendrait mieux compte, quantitativement des variations observées. Un accord

encore meilleur serait obtenu en admettant que l'on a affaire à un percarbure complexe dans lequel il y aurait eu substitution partielle du manganèse ou du nickel au fer.

Il apparaît donc que la théorie de l'instabilité établie par P. Chevenard est susceptible de rendre compte aussi bien des variations de dimensions que des modifications d'induction à saturation dans l'invar et les ferronickels réversibles, à condition d'admettre que la phase carburée, cause du vieillissement, est un percarbure pur ou complexe et non la cémentite.

(*) Séance du 16 avril 1956.
(1) C.-E. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 1039; *Revue de Métallurgie*, 25, 1928, p. 35-44.
(2) *Congrès de la Société Suisse de Chronométrie*, 1946, p. 249-263.
(3) Résultats non publiés obtenus au laboratoire d'Imphy.
(4) *Trans. Amer. Soc. Math.*, 43, 1951, p. 1072-1097.
(5) *Z. Kristallogr.*, 89, 1934, p. 92.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Théorie du mécanisme des réactions. A propos de la réaction d'échange d'halogène chez les dérivés chlorométhylés des hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de MM. **Raymond Daudel** et **Odilon Chalvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

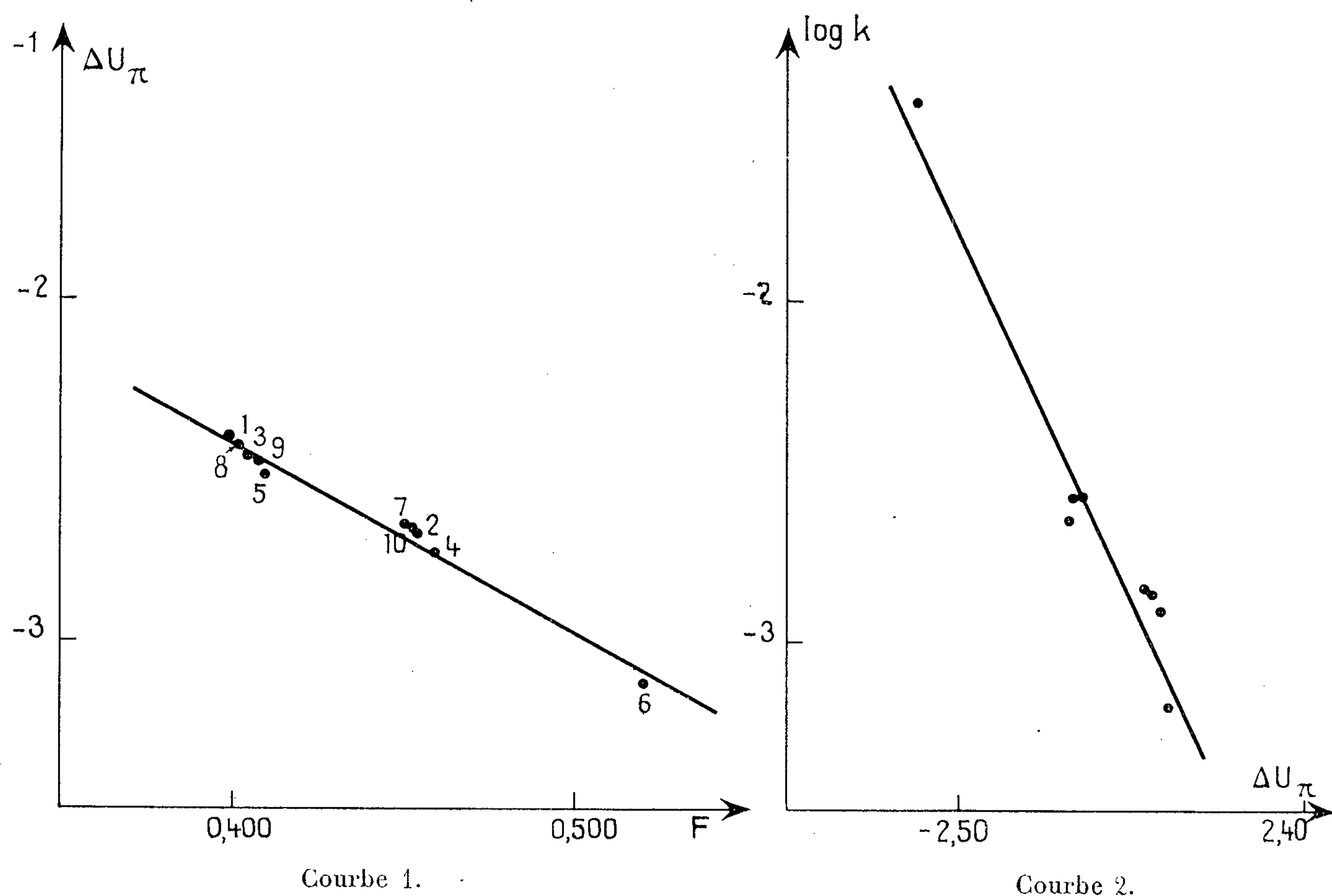
On indique une voie pour le calcul d'un terme important de la barrière de potentiel intervenant dans cette réaction. On compare à la grandeur ainsi obtenue la constante de vitesse expérimentale.

P. J. C. Fierens, H. Hannaert, J. van Rysselberge et R. H. Martin (1) ont admis qu'au cours d'une réaction SN_2 d'échange d'halogène se produisant sur une molécule telle que $ArCH_2Cl$, le pouvoir de conjugaison se manifeste davantage au niveau de l'état transitoire qu'à l'état initial. La barrière de potentiel doit donc décroître avec l'indice de valence libre que présente chez le nordérivé le carbone auquel est ici fixé le groupe CH_2Cl. Effectivement, les auteurs observent que la vitesse de réaction croît avec cet indice. Pour préciser la forme de la relation « valence libre-réactivité » nous avons calculé la contribution du système π à la barrière de potentiel de ces réactions d'échange du chlore par l'ion I^-. Nous négligeons la conjugaison entre le groupe CH_2Cl et le reste aromatique dans l'état initial. Nous admettons que dans l'état de transition, les liaisons CCl et CI sont perpendiculaires au plan des noyaux de carbone.

Soit alors X_1 et X_2 les orbitales moléculaires caractérisant ces liaisons. On peut former avec celles-ci les deux combinaisons :

$$X_1 + X_2 \quad \text{et} \quad X_1 - X_2$$

la dernière est quasi-antisymétrique et peut être introduite dans le système π selon les idées de l'hyperconjugaison. Étant donné qu'aux liaisons CI et CCI s'associent quatre électrons; deux d'entre eux devront être introduits dans le système π, les deux autres pouvant être représentés par les deux spinorbitales dérivées de $X_1 + X_2$.



Courbe 1. Courbe 2.

1, benzène; 2, naphtalène (α); 3, naphtalène (β); 4, anthracène (1); 5, anthracène (2); 6, anthracène (9); 7, phénanthrène (1); 8, phénanthrène (2); 9, phénanthrène (3); 10, phénanthrène (9).

En se plaçant alors dans le cadre de la méthode standard des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques ou moléculaires et en représentant par $\beta = \beta_{cc}$, l'intégrale de résonance entre l'orbitale quasi π et l'orbitale π du carbone voisin, et par $\alpha = \alpha_c + \beta_{cc}$ l'intégrale coulombienne de cette même orbitale quasi π, nous avons calculé l'énergie π du complexe intermédiaire. On en tire de suite ΔU_π, contribution du système π à la barrière de potentiel. La courbe 1 montre la relation qui existe entre cette grandeur et l'indice de valence libre F que présente chez le nordérivé le carbone auquel est ici fixé le groupe CH_2Cl.

En première approximation, on observe une relation linéaire entre ΔU_π et F. Mais il semble que cette relation présente une structure fine : une courbe plus précise relie les points caractérisant les sommets d'où partent des liaisons CC de types donnés. Les sommets du premier groupe de points sont compris entre deux liaisons de type 2; ceux du second groupe entre une liaison de type 2 et

une liaison de type 3; le sommet 9 de l'anthracène est compris entre deux liaisons de type 3.

La courbe 2 relie ΔU_π et le logarithme de la constante de vitesse de la réaction à 25°. Elle montre que le simple calcul de ΔU_π devrait permettre de prévoir la vitesse de la réaction avec une erreur ne dépassant pas 30 %. C'est là un fait tout à fait remarquable difficile à expliquer autrement qu'en admettant la quasi-constante du terme de partition quand on passe d'une molécule à une autre.

En nous appuyant sur une argumentation figurant dans la thèse de Van Rysselberge (2) nous avons montré qu'il en est bien ainsi

(*) Séance du 26 mars 1956.

(1) *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1955, p. 2009.

(2) Faculté des Sciences, Bruxelles.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'extinction des flammes par les substances pulvérisées.* Note de MM. **Robert Bouchet**, **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, transmise par M. Paul Pascal.

Les différences entre les pouvoirs extincteurs de différents sels pulvérisés, s'atténuent lorsqu'on augmente leur degré de finesse. Pour les plus grandes finesses envisagées les sels de sodium deviennent d'aussi bons extincteurs que ceux de potassium, alors qu'à un état de division plus grossier les sels de potassium ont un pouvoir extincteur de beaucoup supérieur à celui des sels de sodium.

Dautriche (1), un des premiers, a signalé l'influence des sels de sodium et de potassium sur la combustion des gaz (H_2, CO) produits par la détonation des explosifs à combustion incomplète; il a aussi montré que « un nuage formé de poussières d'un sel de potassium ou de sodium s'oppose à la combustion des gaz et des poussières combustibles ». Sans donner ici une bibliographie complète de la question on peut noter que A. van der Deussen (2) a précisé que les substances utilisées devaient être finement pulvérisées pour produire l'extinction du méthane. W. P. M. Matla (3) a montré que les sels de potassium étaient de meilleurs extincteurs que ceux de sodium. Enfin Dufraisse et ses collaborateurs (4) — qui ont fait l'ensemble le plus complet de recherches sur cette question et étudié l'extinction des flammes (gaz de ville, hydrogène, méthane, oxyde de carbone) par plus de 250 substances pulvérisées — ont classé dans l'ordre suivant d'efficacité croissante les trois meilleurs extincteurs : bicarbonate, picrate et oxalate de potassium. Ils ont de plus mis en évidence « l'existence d'un pouvoir extincteur spécifique ne devant rien à une action mécanique ou chimique massive, mais relevant au contraire de la catalyse anti-oxygène ».

Nous avons entrepris de nouvelles recherches sur cette question en provoquant l'extinction soit de flammes stationnaires (brûleur), soit de flammes se propageant dans des tubes cylindriques. Ce sont les résultats de cette seconde série d'expériences qui sont rapportés dans la présente Note. La propagation de la flamme était suivie par la méthode d'enregistrement chronophotographique de Mallard et Le Chatelier. On disposait la substance pulvérisée sur un petit disque de laiton placé dans le tube de verre où se propageait la flamme. Les expériences faites dans ces conditions ([5]) avec des mélanges d'air et de méthane ou de propane nous ont montré que l'on n'obtient jamais l'extinction lorsque la flamme se propage suivant le mécanisme du mouvement uniforme. Mais avec les déflagrations se propageant à une vitesse non constante on éteint la flamme, si toutefois la substance pulvérisée est convenablement choisie et si elle est en quantité suffisante (quoique faible). Dans ces conditions, en effet, l'onde de compression précédant le front de flamme, soulève un nuage de substance pulvérisée qui produit l'extinction. Ainsi lorsque la flamme (mélanges de méthane ou de propane et d'air) se propage suivant le régime vibratoire son extinction a lieu dès qu'elle parvient à l'endroit du tube où a été disposée la substance pulvérisée. Même dans le cas de déflagrations se propageant à des vitesses élevées, mais non uniformes, on peut obtenir des extinctions; par exemple avec un mélange air-propane (5,4 %) contenu dans un tube de verre de 120 cm de longueur et de 3 cm de diamètre, on obtient, avec une quantité d'oxalate de potassium inférieure à 200 mg, l'extinction d'une flamme en un point où sa vitesse est de 150 m/s.

Nous avons aussi étudié ([6]) avec le même dispositif chronophotographique l'influence de la finesse de la substance extinctrice sur des flammes d'air et de méthane (9 %) contenus dans des tubes de 125 cm de longueur et de 3 cm de diamètre ouverts à l'extrémité d'inflammation; le disque sur lequel était déposée la substance pulvérisée était placé à 90 cm du point d'inflammation. Dans ces conditions la flamme se propage d'abord suivant le régime du mouvement uniforme (80 cm/s) sur une distance de 45 cm environ, puis suivant le régime vibratoire (vitesse moyenne 3 m/s) sur le reste de la longueur du tube. Le tableau ci-après donne les résultats obtenus avec différentes substances extinctrices. Le diamètre moyen des particules (déduit des mailles des tamis utilisés pour la séparation) est indiqué en tête de chacune des colonnes verticales dans lesquelles sont données les quantités minimales (mg) de substance pulvérisée provoquant l'extinction.

Non seulement ces résultats confirment que le pouvoir extincteur augmente notablement avec le degré de division (sauf dans le cas de la silice et de l'alumine), mais on voit de plus que lorsqu'on arrive à un diamètre moyen de 25 μ, les extincteurs médiocres deviennent de bons extinc-

teurs, et la quantité minimale nécessaire pour produire l'extinction diffère assez peu pour presque tous les sels étudiés. La différence entre le pouvoir extincteur des divers sels se manifeste donc presque seulement pour les finesses les moins grandes. Certains sels organiques (oxalate et picrate de potassium, jaune OS) sont ainsi de bons extincteurs à des finesses pour lesquelles les sels minéraux sont relativement peu efficaces.

Substance.	100 μ.	75 μ.	50 μ.	< 25 μ.
KCl	80	41	20,5	10
$NaCl$	160	62	32	9,5
K_2SO_4	48	41	18	4
Na_2SO_4, $10H_2O$	51	45	21	4,5
$KClO_3$	57	42	19	4,5
$NaClO_3$	115	57	21	4,8
K_2CrO_4	85	67	51	5,7
Na_2CrO_4	105	65	31	6,2
$KHC_4H_4O_6$	50	17	12	6
$NaHC_4H_4O_6$	25	20,5	17	6,5
$K_2C_2O_4$, H_2O	2,5	2,5	2	0,8
$Na_2C_2O_4$	3,5	3,5	3	1,4
Fe_2O_3	>130	130	46	30
Al_2O_3	38	37	37	37
SiO_2	46	46	45	44

On peut conclure des résultats précédents que le mécanisme de l'extinction des flammes par les substances pulvérisées est encore plus compliqué qu'il n'apparaissait jusqu'ici. En particulier le rôle prépondérant que certains attribuaient au potassium ne se manifeste plus aux très grandes finesses, puisque pour celles-ci on obtient des résultats sensiblement identiques avec les sels de potassium et ceux de sodium qui leur correspondent.

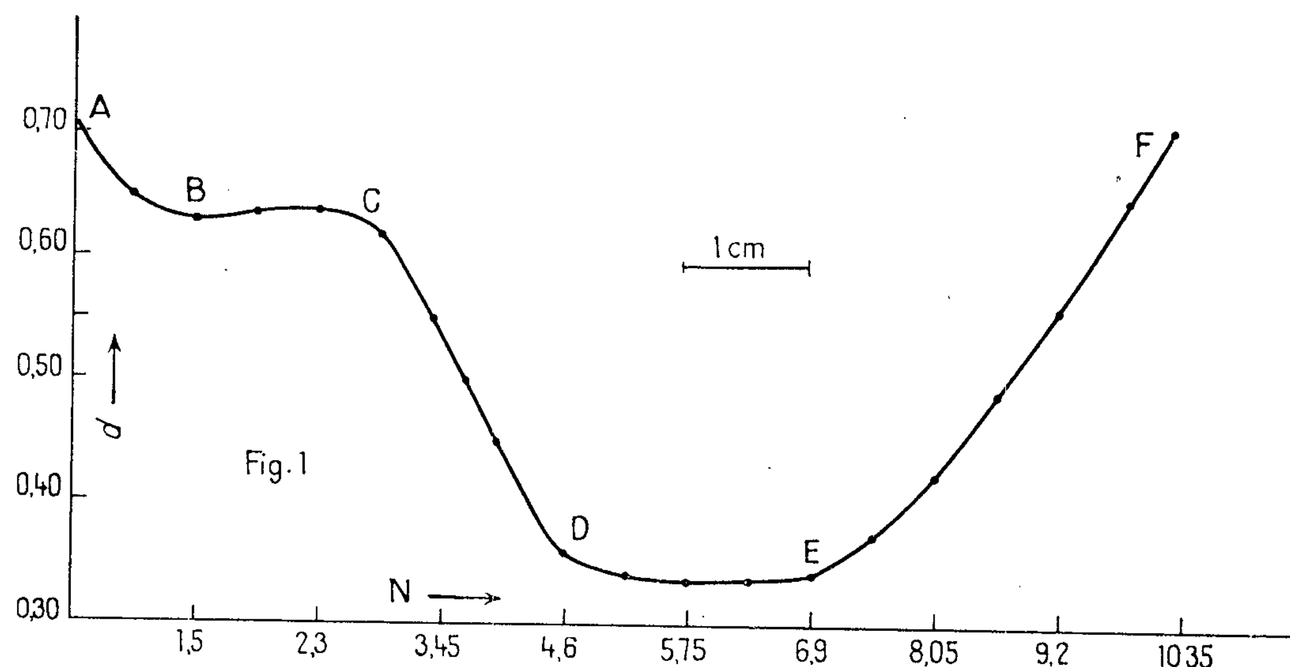
(1) *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 535.
(2) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 54, 1935, p. 873.
(3) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 182.
(4) *Voir* en particulier : C. DUFRAISSE et M. GERMAN, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1221; C. DUFRAISSE, J. LE BRAS et M. GERMAN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 164.
(5) Expériences faites avec la collaboration de Mme M.-C. Guérin.
(6) Expériences faites avec la collaboration de H. Le Coz.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les composés de* Mo^{VI} *et des acides chlorhydrique et sulfurique concentrés.* Note (*) de Mlle **FRANÇOISE CHAUVEAU**, présentée par M. Eugène Darmois.

Après avoir prouvé, dans une précédente Note, l'existence du cation $HMo_2O_6^+$ en milieu d'acidité perchlorique suffisante, nous nous proposons ici

d'étudier le comportement de Mo^{VI} en milieu ClH et SO_4H_2, où la formation de complexes est probable.

On a mesuré les densités optiques de solutions de concentration $c = 0,01$ ou $0,1$ en Mo à diverses normalités N en ClH : la figure 1 représente ainsi d pour $c = 0,01$ avec une cuve de 1 mm à $\lambda = 305$ mμ, en fonction de N.



1° Au point A, voisin de 0,06 N, l'absorption est celle de l'acide tétramolybdique $Mo_4O_{13}H_2$ (*voir* Note précédente) (¹); de A à B se produit la transformation en cation $HMo_2O_6^-$, comme en milieu perchlorique (d étant identique pour une même valeur de N).

2° En Bc le cation est entièrement formé.

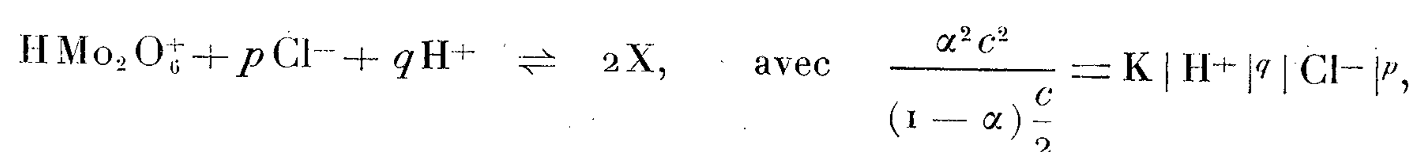
3° En cD se forme un complexe chlorhydrique (puisqu'on ne retrouve pas ce comportement dans ClO_4H), formation qui doit être complète en DE.

4° Dans la partie EF apparaît un nouveau composé dont la formation n'est pas encore complète aux plus fortes N accessibles, et d ont l'étude a dû être différée (²).

Soit α la proportion du complexe se formant dans la région CD; sa densité optique est vraisemblablement d mesurée au palier DE; soit d_0 la densité du cation HMo_2O_6+ mesurée en BC; on a

$$d = d_1\alpha + d(1 - \alpha), \qquad \text{d'où } \alpha.$$

On remarque que, pour un même milieu, α croît nettement lorsque c diminue, ce qui indique que le complexe est moins condensé que le cation, il ne peut donc renfermer que 1 Mo. Il se forme donc suivant :



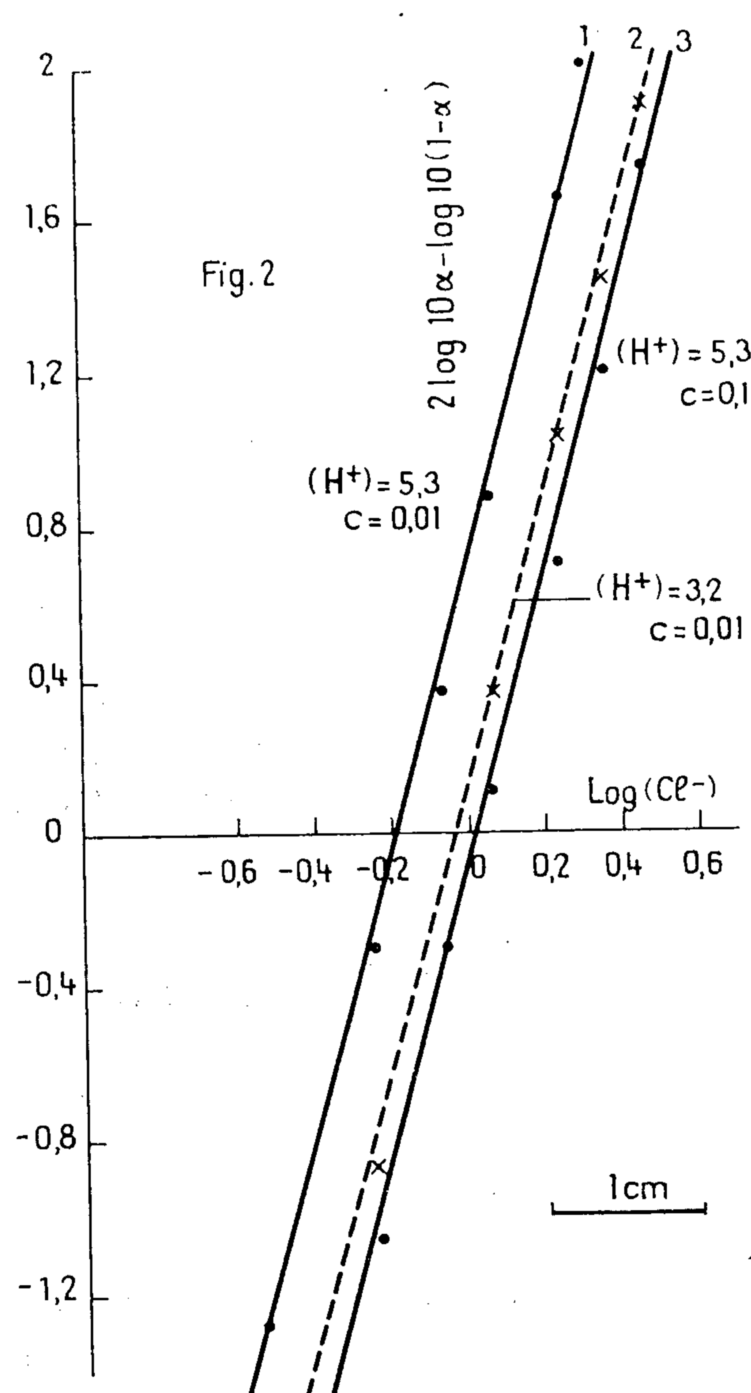
$$HMo_2O_6^+ + p\,Cl^- + q\,H^+ \rightleftharpoons 2X, \qquad \text{avec} \quad \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)\frac{c}{2}} = K\,|H^+|^q\,|Cl^-|^p,$$

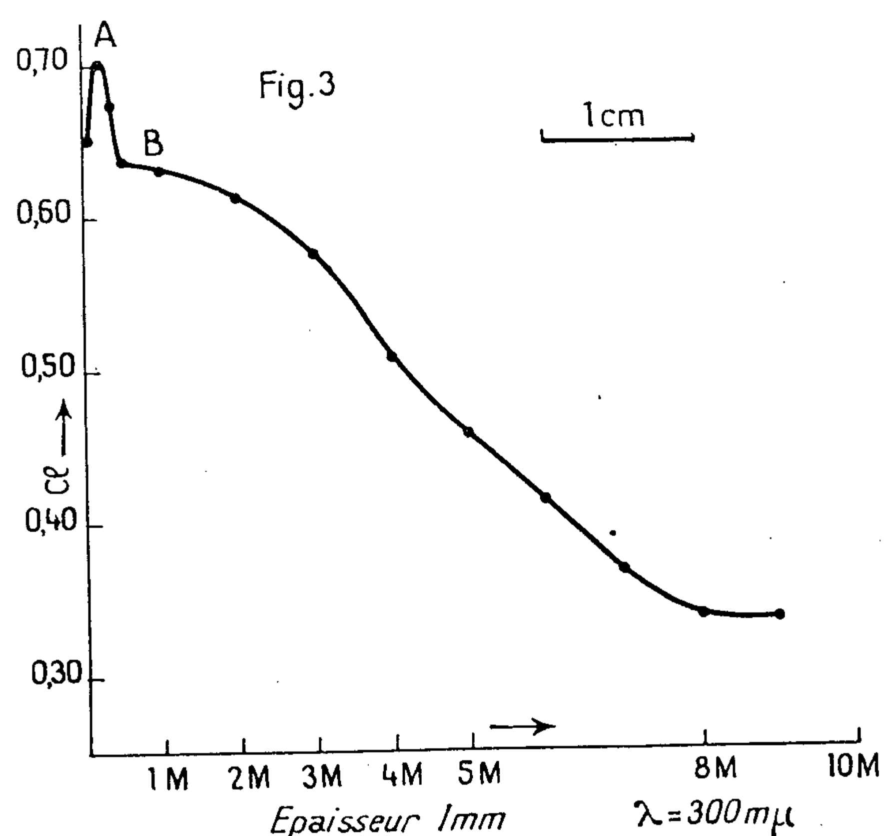
à force ionique constante soit sous forme logarithmique :

$$2\log 10\alpha - \log 10(1-\alpha) = \log\frac{K}{2} + 1 - \log c + q\log|H^+| + p\log|Cl^-|.$$

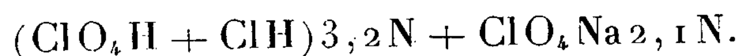
On a fait varier la concentration $|Cl^-|$ en maintenant H^+ constant dans les mélanges $(ClO_4H + ClH)$ 5,3 N; en portant $2 \log 10\alpha - \log 10(1-\alpha)$ en fonction de (Cl^-) on obtient des droites de pentes voisines de 4; d'où $p = 4$ (*fig.* 2).

En guise de vérification, on remarque que pour deux valeurs de c différentes, les droites ci-dessus doivent être décalées, parallèlement aux abscisses, de $1/p\Delta(\log c)$ ce qui donnerait 0,25 pour $c = 0,1$ et 0,01 (trouvé 0,23 — 0,24).





Pour déterminer q, nous avons toujours fait varier Cl^- en maintenant $|H^+|$ constant mais égal cette fois à 3,2 N, en utilisant des mélanges



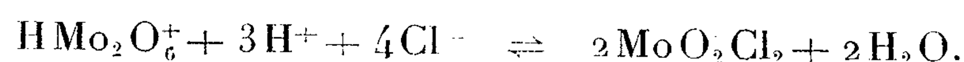
$$(ClO_4H + ClH)\,3,2\,N + ClO_4Na\,2,1\,N.$$

La formule générale montre qu'à c égale, la droite représentant

$$2 \log 10\alpha - \log 10(1-\alpha)$$

en fonction de $|Cl^-|$ sera décalée, parallèlement aux abscisses d'une quantité égale à $(q/p)\log|H^+|$. Or $\log|H^+| = \log(5,3/3,2) = 0,22$ et le décalage est de 0,16, ce qui donne $q = 3$ puisque $p = 4$.

Le complexe se forme donc suivant la réaction



$$HMo_2O_6^+ + 3H^+ + 4Cl^- \rightleftarrows 2MoO_2Cl_2 + 2H_2O.$$

On reconnaît bien (aux molécules d'eau près) la chlorhydrine molybdique [3].

L'étude du complexe sulfurique a été abordée par la même méthode pour $c = 0,01$, sa formation commence dans SO_4H_2 à 1,5 mol/l et est terminée dans SO_4H_2 8 M (comme l'indique la figure 3).

En utilisant des mélanges $(SO_4H_2 + ClO_4H)$ 8 M d'une part et $(ClO_4H + SO_4H_2)$ 4 M + ClO_4Na 4 M d'autre part, dans lesquels SO_4H_2 est considéré comme monoacide, en raison des fortes acidités, on a pu établir l'existence probable du cation $[MoO_3SO_4H_2]H^+$ en milieu fortement sulfurique.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) F. Chauveau, R. Schaal et P. Souchay, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 194.

(3) J. Byé, *Ann. Chim.*, **20**, 1945, p. 465.

(2) Weinland-Knöll, *Z. anorg. Chem.*, **44**, 1905, p. 81.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'individualité du carbure double* FeWC *et son caractère de composé limite pour le type* Fe_nW_nC.

Note de MM. **William Freundlich**, **André Chrétien** et **François-André Josien**, présentée par M. Louis Hackspill.

Caractères chimiques du carbure double FeWC : pyrolyse, oxydation, réactivité. Preuves de l'exactitude de sa formule. Sa situation privilégiée parmi les carbures doubles du même type cristallographique.

1. Le carbure double de fer et de tungstène FeWC que nous avons récemment préparé pur par réaction entre l'hémicarbure de tungstène et la cémentite [1], est une poudre gris-noir; il est très faiblement attaqué par l'acide chlorhydrique 10 % à 100°, mais totalement et rapidement dissout par l'eau régale fluorhydrique à 20°.

Sa pyrolyse n'intervient pas sous vide avant 1 400° ; elle libère le fer et laisse le monocarbure WC. Le carbone libre facilite sa dissociation qui se manifeste déjà dès 1 000° et devient totale vers 1 350°, après 2 h.

Le carbure double est inerte envers le tungstène, le fer, le monocarbure de tungstène. Il réagit par contre avec l'hémicarbure W_2C, au-dessus de 1 200°, en libérant du tungstène et en formant une nouvelle phase dont nous achevons l'identification ; il s'agit très probablement d'un carbure double de tungstène et de fer d'un type cristallographique différent de celui de FeWC.

L'oxydation du carbure double FeWC par l'oxygène libre commence vers 550°, et se poursuit progressivement jusque vers 880°, où elle est totale, en

donnant le trioxyde WO_3 et du sesquioxyde de fer (*fig.* 1, courbe *a*). Sa courbe d'oxydation est toute différente de celle de l'un ou de l'autre des carbures de tungstène, dont l'oxydation se déclenche cependant vers la même température, mais est très brutale (*fig.* 1, courbe *b* pour W_2C; courbe *c* pour WC).

Les distances interréticulaires de FeWC correspondent à un réseau cubique à faces centrées de maille $a = 11,08$ Å. La densité de ce carbure double obtenue par pycnométrie dans l'eau est 17,5.

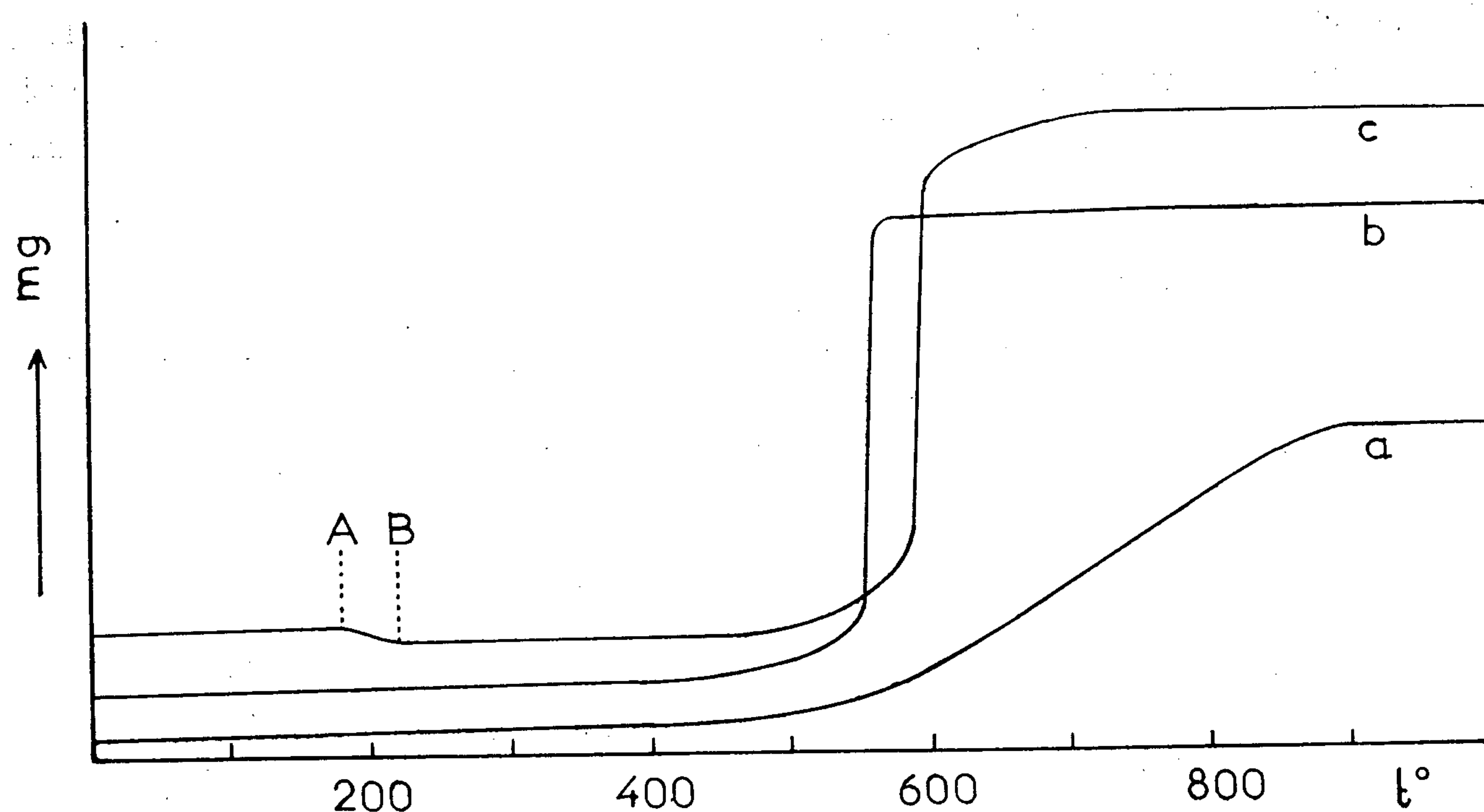


Fig. 1.

2. L'analyse chimique distingue difficilement le carbone combiné dans les carbures et le carbone libre souvent présent. Un ensemble de faits cohérents exclut la présence de carbone libre dans notre carbure double qui correspond donc bien à la formule FeWC.

1° La courbe d'oxydation (*a*), ne révèle aucune perte de poids; or, la présence de carbone libre causerait une mise en liberté de gaz carbonique. Le phénomène est cependant très net, vers 200°, pour le monocarbure WC contenant 0,35 % de carbone libre (fig. 1, courbe *c*, AB).

2° Le produit de la réaction entre WC et le fer, qui est incomplète, laisse un résidu de monocarbure WC pur après attaque par l'eau régale fluorhydrique (d'après le taux de carbone); par suite, le carbure double formé par cette réaction contient sous forme combinée la totalité du carbone du carbure WC consommé. On a donc bien la réaction $WC + Fe \rightleftharpoons FeWC$ et non pas $n WC + n Fe \rightleftharpoons Fe_n W_n C + (n - 1) C$.

3° Le carbure double pur passe entièrement en solution par attaque à l'eau régale fluorhydrique à l'ébullition; le carbone libre resterait insoluble.

4° Le carbure double obtenu par la réaction $W_2C + Fe \rightarrow FeWC + W$, pra-

tiquement totale à 1 200°, est exempt de monocarbure WC; ce ne serait pas le cas si ce carbure double était moins riche en carbone. En effet, à cette température, les éléments tungstène et carbone ne restent pas libres en présence l'un de l'autre.

En conclusion, les carbures du même type cristallographique signalés antérieurement par plusieurs auteurs et formulés Fe_6W_6C, Fe_3W_3C et Fe_2W_2C ne sont pas saturés en carbone. Le composé limite correspondant est notre carbure FeWC. La variation de leur taux de carbone accompagne celle de leur paramètre *a* qui passe de 10,9 à 11,08 Å quand le carbone passe de 0,8 à 4,8 %.

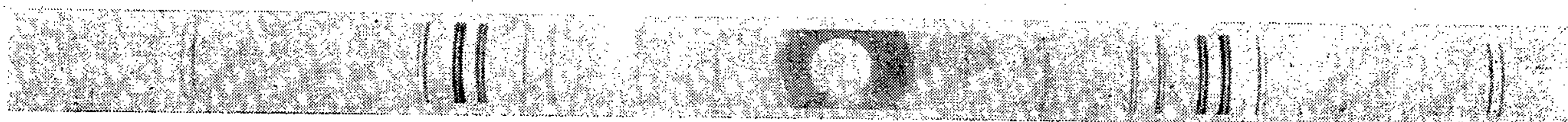
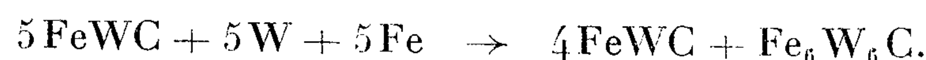


Fig. 2.

Ces divers carbures doubles peuvent être obtenus ensemble. Par exemple, la réaction suivante correspond à un mélange du carbure double limite et du carbure double le moins saturé :



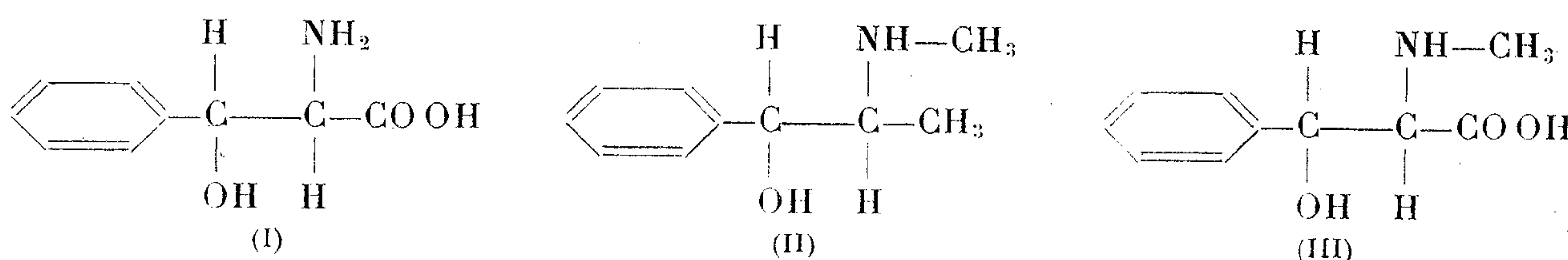
$$5\,FeWC + 5\,W + 5\,Fe \rightarrow 4\,FeWC + Fe_6W_6C.$$

Le spectre de rayons X (*fig.* 2) manifeste une suite de raies doubles qui correspondent aux deux paramètres précédents.

(1) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH et F.-A. JOSIEN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1619.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analogues structuraux de sympathico-mimétiques naturels. Série de l'éphédrine. Synthèse de la N-méthyl phénylsérine.* Note de Mlle **DENISE BILLET**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ayant observé (1) que l'isomère *thréo* de la phénylsérine (I) exerce une action sympathico-mimétique de la même nature que celle de la pseudo-éphédrine (II), et pouvant être rapportée à son analogie structurale avec ce composé naturel, nous avons entrepris la synthèse du dérivé N-méthylé de cet amino-acide (III) dans l'espoir d'aboutir à un corps dont les effets sympathico-mimétiques soient plus intenses.

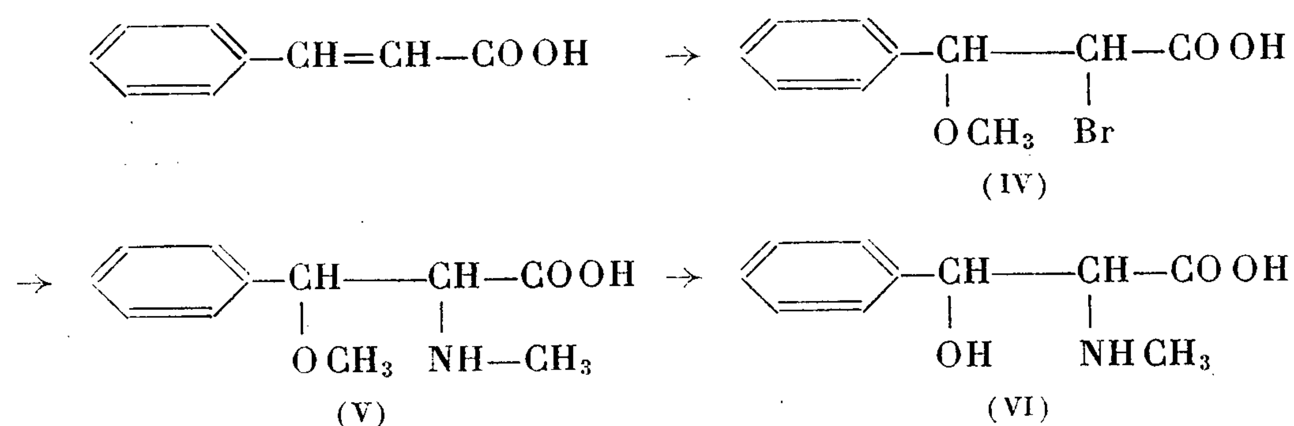


Ce composé n'avait pas encore été décrit jusqu'ici.

La synthèse des acides N-méthylaminés a été peu étudiée jusqu'à ces dernières années, les méthylations successives des amines primaires et secondaires étant très difficiles. Il n'existe pas de bonne méthode limitant l'introduction des restes alcoyles à un nombre voulu. Une voie d'accès a cependant été élaborée récemment par F. C. Uhle et L. S. Harris reposant sur l'emploi du dérivé sodé cristallin du diméthyl-acétylméthylaminomalonate.

D'autre part, les travaux de l'école japonaise de N. Izumiya ([3]) et ([4]) ont porté sur différentes synthèses d'acides N-méthylaminés, notamment celles d'acides β-hydroxyaminés tels que la thrénoine et la sérine.

Une étude de synthèse basée sur la réduction de dérivés N-formylés en dérivés N-méthylés ne nous ayant pas apporté de résultats satisfaisants ([5]), nous avons utilisé la réaction entre la méthylamine et l'acide bromométhoxyphényl propionique (IV), lui-même obtenu aisément par bromométhoxylation de l'acide cinnamique ([6])



L'acide cinnamique utilisé (commercial) étant constitué par un mélange des formes *cis* et *trans* avec prédominance de *trans*, nous avons effectué la séparation des diastéréoisomères de l'acide bromé (IV) au moyen de la différence de solubilité des sels de sodium d'après la méthode de E. J. Van Loon et H. E. Carter ([7]).

A partir de l'acide bromé F 180°, nous avons obtenu un acide O-méthyl N-méthylaminé (V) de F 300° (avec décomposition) dont l'analyse est en accord avec la formule (V) et qui, par déméthylation avec l'acide bromhydrique nous a permis d'aboutir à l'acide aminé recherché (VI).

D'après N. Izumiya ([8]) qui a effectué une série de réactions identiques sur les acides acrylique et crotonique, il apparaît que la configuration de l'acide N-méthylaminé préparé à partir de l'acide éthylénique *trans* est celle de l'isomère thréo.

Selon d'autres auteurs ([9]) l'acide qui prend naissance lors de la bromométhoxylation de l'acide cinnamique *trans* (F 180°) possède la configuration érythro ainsi que l'acide N-méthylé O-méthylé qui en dérive (V); toutefois dans cette série la déméthoxylation se fait avec une inversion de Walden de sorte que l'acide N-méthylaminé prend naissance sous la forme thréo. Le produit préparé présenterait donc une structure identique à celle de la pseudo-

éphédrine. Des recherches établissant la configuration définitive du nouvel acide ainsi que des essais physiologiques font l'objet d'une étude en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — O.*méthyl-N-méthyl-β phényl-sérine*. — 7,4 g d'acide α bromo-β méthoxy β phénylpropionique, F 178-180° et 13 cm³ de solution de méthylamine à 33 % sont chauffés en tube scellé à 100° pendant 4 h. Après refroidissement, le tube est ouvert avec précaution et son contenu transvasé dans un ballon est évaporé à sec sous vide. La masse solide, reprise par l'eau est traitée selon le procédé de purification de N. Izumiya (3) successivement par SO_4H_2, CO_3Pb, Ag_2O et H_2S pour éliminer les substances minérales. Le produit est recristallisé dans l'eau-alcool.

F 300-305° (avec déc.). — Test de ninhydrine : positif.

Analyses. — $C_{11}H_{15}O_3N$, calculé %, C 63,1 ; H 7,17 ; N 6,69 ; trouvé %, C 62,73 ; H 7,24 N 6,72.

N.*méthyl-β phényl-sérine*. — Le produit précédent est mis à ébullition au reflux au bain d'huile à 120° pendant 3 h avec un excès d'acide bromhydrique à 40 % ; après avoir chassé sous vide la plus grande partie de l'acide en excès et l'eau, on reprend par l'eau chaude, filtre et après refroidissement, ajoute de l'ammoniaque jusqu'à pH = 6. Après addition d'alcool et séjour en glacière pour la nuit, on essore les cristaux qui sont recristallisés dans l'eau-alcool.

F 245-250° (avec déc.). — Test de ninhydrine : positif.

Analyses. — $C_{10}H_{13}O_3N$, calculé %, C 61,53 ; H 6,66 ; N 7,12 ; trouvé %, C 61,47 ; H 6,94, N 6,96.

(1) Travail non publié.
(2) F. C. UHLE et L. S. HARRIS, *J. A. C. S.*, **78**, 1956, p. 381.
(3) N. IZUMIYA, *J. Chem. Soc. Jap.*, **71**, 1950, p. 500.
(4) *Loc. cit.*, *J. Chem. Soc. Jap.*, **71**, 1950, p. 214.
(5) D. BILLET, Pli cacheté déposé le 19 octobre 1955 à la Société chimique de France.
(6) R. E. BUCKLES, R. FILLER et L. HILFMAN, *J. Org. Chem.*, **17**, 1952, p. 240.
(7) *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1937, p. 2556.
(8) *J. Chem. Soc. Jap.*, **70**, 1949, p. 404.
(9) J. KOLLONITSCH, A. HAJOS, V. GABOR et M. KRAUT, *Acta Chim. Acad. Scient. Hung.*, **5**, 1954, p. 13.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Utilisation du deuxième moment comme critère d'élargissement des raies Debye-Scherrer. — Signification physique.* Note (*) de M. **MAX TOURNARIE**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre que la grandeur physique que mesure le deuxième moment est une moyenne harmonique des tailles des cristallites. L'étude de la transformée de Fourier d'une raie montre qu'il est nécessaire de limiter l'intervalle de sommation. Bien que simple, la méthode reste d'un usage assez limité, car les cas purs sont rares.

A. *Espace des intensités*. — Soit $\varphi_0 = \sin^2 N\psi/\pi N \sin^2\psi$ le pouvoir réflecteur d'une unité de volume occupée par des cristallites de même taille formés de 2N plans de grande extension par rapport à la longueur d'onde des rayons X.

Le moment du pouvoir réflecteur s'écrit :

$$\mu_2(\varphi_0) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2 N\psi}{\pi N \sin^2\psi} \psi^2 \, d\psi = \frac{\pi^2}{12} + \sum_{l=1}^{N-1} (-1)^l \frac{N-l}{Nl^2} \simeq \frac{\text{Log}\, 2}{N}.$$

Considérons maintenant une unité de volume occupée par des cristallites dispersés en taille. Si $h(N)\,dN$ est le volume relatif effectivement occupé par les cristallites de taille comprise entre N et $N + dN$, on aura

$$\varphi_1(\psi) = \int_0^{\to\infty} \frac{\sin^2 N\psi}{\pi N \sin^2\psi} h(N)\, dN \qquad \text{et} \qquad \mu_2(\varphi_1) \simeq \text{Log}\, 2 \int_0^{\infty} \frac{h(N)}{N} dN.$$

Ce résultat montre que pour des cristallites homothétiques et sans porosité fermée, le deuxième moment sera proportionnel à la surface active.

La forme de φ_0 correspond à une densité électronique concentrée dans des plans. Si l'on prend une densité sinusoïdale, on obtient

$$\varphi_2 = \frac{\sin^2 N\psi}{\pi N \psi^2}.$$

Si l'on reprend les calculs précédents en tenant compte du fait qu'on ne peut sommer que dans des limites assez étroites, $-L$ à L, autour de la raie, on obtient pour le cas de cristallites de même taille :

$$\mu_2(\varphi_2) = \frac{L}{\pi N} f(NL), \qquad \text{avec} \quad f(NL) = \frac{\pi}{2} \frac{1 - \frac{\sin 2NL}{2NL}}{Si(2NL) - \frac{\sin^2 NL}{NL}},$$

$f(NL) = 1$ à 2 % près, dès que $NL > 16$.

Dans le cas d'une répartition de taille, on a

$$\varphi_3(\psi) = \int_0^{\to\infty} \frac{\sin^2 N\psi}{\pi N \psi^2} h(N)\, dN \qquad \text{et} \qquad \mu_2(\varphi_3) = \frac{L}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{h(N)}{N} dN.$$

B. *Transformée de Fourier*. — Nous savons ([1]) et ([2]) que

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2jm\psi} \varphi_3(\psi)\, d\psi = \int_{|m|}^{\infty} [N - |m|] \frac{h(N)}{N} dN.$$

Dérivons deux fois par rapport à m dans l'espace des distributions, afin de faire apparaître la transformée de $\psi^2\varphi_3(\psi)$. On obtient

$$-4 \int_{\to-\infty}^{\to\infty} e^{-2jm\psi} \psi^2 \varphi_3(\psi)\, d\psi = -2\delta(m) \int_0^{\infty} \frac{h(N)}{N} dN + \frac{h(|m|)}{|m|}.$$

La transformée de Fourier de $\psi^2\varphi_3(\psi)$ présente donc à l'origine une masse ponctuelle proportionnelle à la taille moyenne. En n'intégrant $\psi^2\varphi_3(\psi)$ que de $-L$ à L, nous ne faisons que multiplier $\psi^2\varphi_3(\psi)$ par une fonction rectan-

gulaire (une fente) de largeur 2L : nous composons la transformée par celle de la fente et rendons ainsi la masse ponctuelle observable. En faisant $m = 0$, on obtient

$$\mu_2(\varphi_3) = \frac{L}{\pi}\int_0^\infty \frac{h(N)}{N}\,dN - \int_0^\infty \frac{\sin 2NL}{2\pi N^2}\,h(N)\,dN.$$

Le deuxième terme du membre de droite est un terme correctif faible.

La transformée de Fourier de la raie est discontinue à l'origine même. On voit que mesurer la pente de cette transformée au voisinage de l'origine revient à mesurer le deuxième moment de la raie. Les calculs sont plus simples par ce dernier procédé et la correction de l'effet instrumental facile.

Dans les deux cas, ils sont très sensibles à une erreur d'évaluation du fond continu. Mais en mesurant le deuxième moment en fonction de L, on peut choisir la valeur correcte du fond continu qui est celle qui donne une variation de μ_2 linéaire avec L.

C. *Utilisation.* — Si l'on suppose les cristallites homothétiques, on peut faire une étude de forme. Les moments calculés pour différentes réflexions et différentes formes sont donnés dans le tableau suivant. Pour une sphère on trouverait 1,209 pour toutes les réflexions.

Réflexion	Forme		
(*hkl*).	cubique.	tétraédrique.	octaédrique.
100	1	2,080	1,651
110	1,414	1,471	1,167
111	1,732	1,802	1,430
210	1,342	1,860	1,477
211	1,633	1,698	1,348
221	1,667	1,733	1,376
310	1,265	1,973	1,566
311	1,508	1,882	1,493
320	1,387	1,731	1,374
321	1,604	1,668	1,324
410	1,213	2,018	1,602
322	1,698	1,766	1,401
411	1,414	1,961	1,557
331	1,606	1,670	1,326
421	1,528	1,816	1,441
332	1,706	1,774	1,408
430	1,400	1,664	1,321
431	1,569	1,632	1,296
510	1,177	2,040	1,619

Mais il paraît peu probable que la précision expérimentale puisse être jamais suffisante pour permettre de choisir entre une forme ou une autre, en admettant qu'on ait la chance de trouver une répartition répondant à ce cas idéal.

L'intérêt de la mesure du deuxième moment paraît être plutôt l'appréciation de la hauteur du fond continu et du premier chiffre significatif d'une taille moyenne pondérée différemment de celle donnée par la largeur intégrée.

Encore faudrait-il être sûr que l'agitation thermique et la distorsion n'apportent qu'une faible contribution à l'élargissement des raies dans les spectres Debye et Scherrer. Sinon, il faudrait se contenter de n'étudier que les cas où la taille varie sans que soient changées l'agitation thermique et la distorsion.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) F. BERTAUT, *Thèse*, Paris.

(2) B. E. WARREN et B. L. AVERBACH, *J. Appl. Phys.*, 21, 1948, p. 382.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Influence d'un traitement thermique sur la structure d'un monocristal déformé.* Note de M. **BERNARD JAOUL**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les taches d'un diagramme de Laue relatives à un monocristal d'aluminium faiblement déformé présentent des aspects différents selon le mécanisme de la déformation (glissements multiples, bandes de glissements secondaires, pliages); l'évolution de la structure au cours d'un traitement thermique en sera fonction et l'on peut avoir, soit une vraie recristallisation, soit une restauration totale, soit une polygonisation.

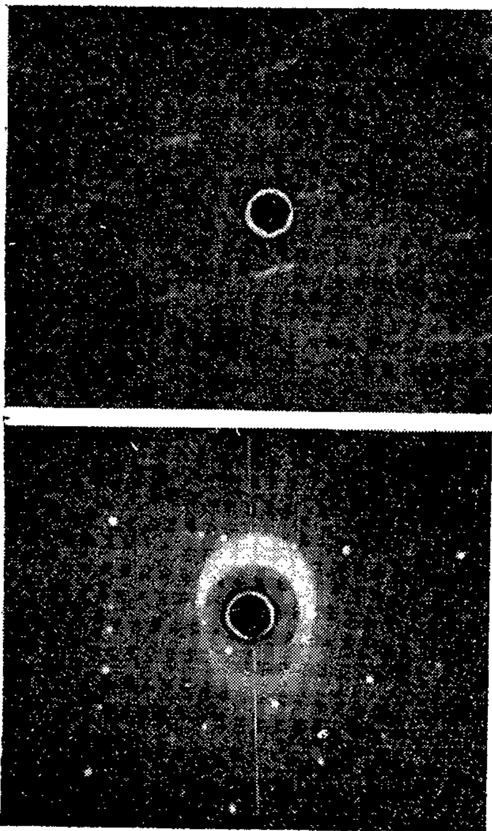
Nous avons porté à 600° pendant 30 mn les monocristaux d'aluminium raffiné dont nous avions étudié la déformation plastique [1] et l'évolution de leur structure sur des diagrammes de Laue en retour. Ainsi que nous l'avons indiqué [2], en nous basant sur l'aspect des taches après déformation, on peut classer ces cristaux en quatre groupes :

Les cristaux qui se sont déformés avec *deux systèmes de glissement* polygonisent par recuit après des déformations de 5 %; mais, si la déformation a atteint 10 % il y a recristallisation avec formation de nouveaux grains, d'orientation différente. On peut parler, pour ce type de cristal, d'un écrouissage critique qui se situe vers 7 %.

Les cristaux qui présentaient des *bandes de glissements secondaires* subissent une polygonisation (*fig.* 1). La prolongation du traitement thermique ne fait que grossir les blocs [recristallisation *in situ* [3]], mais ne conduit pas à une recristallisation réelle.

Les cristaux à *pliages purs*, c'est-à-dire ne comportant pas de glissements secondaires, présentaient un astérisme très important après une faible déformation; celui-ci disparaît totalement au cours d'un recuit et l'on retrouve un cristal aussi parfait qu'avant déformation (*fig.* 2). Seule, son orientation a légèrement changé par suite de la rotation du réseau.

On a donc, d'après les rayons X, une annihilation totale des pliages, les dislocations de signes opposés ayant diffusé et s'étant annulées. Cette restauration peut avoir lieu pour des valeurs très faibles de la déformation (nous l'avons constaté après un allongement de 0,9 % d'une éprouvette d'Al-Cu à 0,4 %); par contre, si la déformation est trop grande, un second système de glissement peut apparaître et l'on retombe sur le cas précédent (polygonisation par recuit). La figure 3 représente l'histoire d'une éprouvette ayant subi plusieurs déformations successives : la restauration a été totale après les deux premiers allongements (0 → 1 et 1 → 2) mais, au cours du troisième (2 → 3), un second système est intervenu; la rotation du réseau a alors été différente de la rotation calculée en supposant un seul système (2 → 3′) et l'éprouvette s'est polygonisée par recuit.



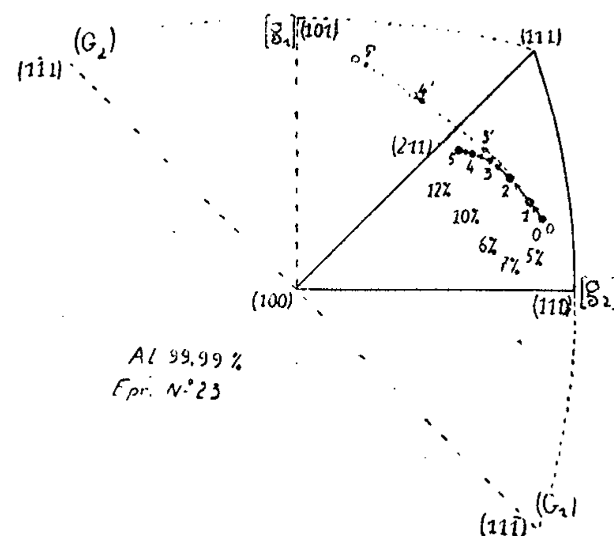


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Polygonisation d'une éprouvette présentant des bandes de glissements secondaires.
Fig. 2. — Disparition totale de l'astérisme d'une éprouvette présentant des pliages purs.
Fig. 3. — Déplacement de l'axe de traction au cours d'allongements successifs.

Si *les bandes comportent des glissements multiples*, le traitement thermique ne change pas la structure obtenue après une faible déformation; les taches restent fragmentées; mais si l'allongement a été de l'ordre de 10 %, une véritable recristallisation donnant de nouveaux grains apparaît alors que les désorientations dues aux blocs formés dans les bandes sont encore relativement faibles (de l'ordre de 2 degrés). La recristallisation doit alors être du type de celle qui a lieu dans les cristaux présentant deux systèmes.

L'évolution de la structure d'un cristal déformé au cours d'un traitement

thermique est donc fonction de la géométrie de la déformation. Il semble que la recristallisation réelle soit liée à de fortes rotations locales aux intersections des glissements. S'il se développe des bandes de glissements secondaires, les faibles désorientations constatées (²) ne peuvent pas donner naissance à des germes de recristallisation; d'autre part, il n'y a pas d'intersections visibles de glissements et la recristallisation ne peut avoir lieu que pour des déformations beaucoup plus grandes, de l'ordre de celles qui amèneraient l'axe de traction près de la zone symétrique ou même encore supérieures si l'on admet que la consolidation est plus grande sur les systèmes latents que sur les systèmes actifs. Si aucun glissement secondaire n'apparaît, les seules hétérogénéités visibles sont les pliages purs qui sont annihilés par le recuit, le cristal retrouvant alors, d'après les diagrammes de rayons X, sa structure initiale.

On ne peut donc parler d'un écrouissage critique des monocristaux que pour ceux qui présentent deux systèmes de glissement dès le début de la déformation; pour les autres, étant donné l'importance des allongements, on ne peut pas envisager de possibilité de recristallisation sans faire intervenir la rotation du réseau : l'écrouissage critique est donc d'autant plus grand que l'orientation initiale de l'axe de l'éprouvette est plus éloigné de celle qui permettrait le développement simultané des deux systèmes.

(1) B. Jaoul et I. Bricot, *Rev. Metall.*, 52, 8, 1955, p. 629.
(2) B. Jaoul et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1994.
(3) C. Crussard, *Rev. Metall.*, 41, n° 4, 1944, p. 111.

GÉOLOGIE. — *Observations stratigraphiques sur le Lias et le Bajocien inférieur d'Airvault et de Thouars (Deux-Sèvres).* Note de M. **Jean Gabilly**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Présence du Charmouthien dans le Nord des Deux-Sèvres; ammonites toarciennes nouvelles en Poitou; stratigraphie détaillée de l'Aalénien; découverte d'une faune à *Sonninia* et *Witchellia* du Bajocien inférieur.

Dans une Note précédente (¹), j'ai signalé la présence, dès le Charmouthien supérieur, à Thouars et au Sud d'Airvault, de deux golfes où s'est déposée une formation détritique connue sous le nom de *grison.* Il y a, en effet, passage latéral des grès, poudingues et brèches de Louin, au Domérien daté de Lamairé. Le grison, d'autre part, n'a jamais fourni que des fossiles charmouthiens (²), à l'exception d'une seule ammonite, recueillie à Vrines par J. Welsch, conservée dans les collections de l'Institut de Géologie de Poitiers et *déterminée par S. Buckman* comme voisine de *Harpoceratoïdes strangewaysi* Sow. En réalité, cet échantillon, qui avait

amené J. Welsch à ranger dans le Toarcien l'ensemble des dépôts détritiques grossiers de la base du Lias [3], semble provenir, par sa gangue, de la partie tout à fait supérieure de cette formation. On observe, en effet, à Vrines, 10 à 15 cm de marnes et calcaires bleuâtres, glauconieux, à grains de quartz roulés pouvant prendre localement l'aspect d'un poudingue. Cette assise repose sur une surface ferrugineuse d'arrêt de la sédimentation, qui constitue la limite supérieure du grison proprement dit dont la couleur est grisâtre et le ciment calcaire. On trouve bien dans les 15 cm du calcaire graveleux bleu d'assez nombreuses ammonites généralement en mauvais état : *Harpoceratoïdes strangewaysi* Sow. et *Dactylioceras* sp.; mais l'âge toarcien de cette mince assise étant déterminé, il reste à dater les 3 m sous-jacents du véritable grison, dont le sommet renferme, à Vrines même, un niveau à *Terebratula punctata* Sow. qui indique un âge charmouthien.

A Ligron, le grison très fossilifère renferme également à son sommet une faune charmouthienne : *Spiriferina oxygona* Deslong, *Spiriferina* cf. *alpina* Oppel, *Spiriferina lata* mutation *oppeli* Rollier, *Entolium cingulatus* Goldf., *Plicatula lævigata* d'Orb., *Liogryphea sportella* Dum. et, à la partie inférieure, *Zygopleura baugieriana* d'Orb., *Pleurotomaria* cf. *anglica* Sow. *Terebratula punctata* Sow., *Cardinia* sp., *Spiriferina* sp., *Aequipecten priscus* var. *dieulafaiti* Dubar. Enfin G. Dubar a eu la bienveillance de me signaler la présence, à Saint-Jean-de-Thouars, d'une faune qui renferme, entre autres, quatre espèces lui ayant paru caractéristiques du Domérien : *Spiriferina oxygona* Deslong., *Quadratirhynchia quadrata* S. Buck., *Rhynchonella acuta* Sow. et *Cardinia* sp. Le grison correspond donc à un faciès littoral du Charmouthien, ainsi que l'avait d'ailleurs curieusement suggéré J. Welsch lui-même dans sa dernière publication sur la région de Thouars [4].

Outre les espèces d'ammonites déjà signalées [4] et des formes qui me semblent ne pas encore avoir été décrites, le Toarcien du Nord des Deux-Sèvres, dont l'épaisseur ne dépasse pas 3 m, renferme des espèces nouvelles pour la région : *Dactylioceras* aff. *athleticum* Simpson, *Harpoceras exiguum* S. Buck., *Harpoceras mulgravium* Y. et B., *Crassicœloceras pingue* S. Buck., *Hildaites subserpentinus* S. Buck., *Orthildaites orthus* S. Buck., *Hildoceratoïdes propeserpentinus* S. Buck., *Murleyiceras murleyi* S. Buck., *Phymatoceras tirolense* Dum., de la zone à *Harpoceras falciferum*, *Lillia aff. lilli* Hauer et *Hildoceras hildense* S. Buck., de la zone à *Hildoceras bifrons*, *Denckmannia robusta* Denck., de la zone à *Haugia variabilis* et enfin, *Pachammatoceras cappucinum* S. Buck. et *Hammatoceras speciosum* Janensch, de l'horizon à *Hammatoceras*.

L'Aalénien d'Airvault, qui atteint 15 m d'épaisseur, peut être subdivisé, de bas en haut, en cinq horizons paléontologiques dont les quatre premiers

correspondent à des marno-calcaires bleuâtres : 1° un horizon à *Dumortieria levesquei* d'Orb., *D. striatulocostata* Qu., *D. sparsicosta* Haug, *D. munieri* Haug, *D. mutans* S. Buck., et *Lioceras ? grüneri* Dum.; 2° un horizon à *Dumortieria explanata* S. Buck., *D. pseudoradiosa* Branco, *D. Brancoi* S. Buck. et *D. diphyes* S. Buck.; 3° un horizon à *Pleydellia mactra* Dum., *Cotteswoldia* sp. et *Lytoceras Wrighti* S. Buck.; 4° un horizon à *Pleydellia aalense* Ziet., *Walkericeras lotharingicum* Branco, à la base, avec *Canavarina venustula* S. Buck., et *Canavarella* sp. au sommet; 5° un horizon à *Lioceras* avec : *Cypholioceras opaliniforme* S. Buck. accompagné de très nombreuses *Gryphea beaumonti* Riv. à la base dans les derniers petits bancs marno-calcaires, puis *Lioceras opalinum* Rein., *Lioceras grave* S. Buck., et de très nombreuses *Rhynchonella cynocephala* Rich. au-dessus, dans des calcaires jaunâtres et enfin, au sommet, dans les mêmes calcaires, apparaissent des silex isolés avec *Lioceras striatum* S. Buck., *Lioceras* sp. costulé, et des *Cancellophycus*. L'Aalénien supérieur est constitué par 5 m des mêmes calcaires à *Cancellophycus*, mais sans ammonites, et à silex alignés en cordons.

Au-dessus viennent 4 m des calcaires blancs oolithiques sans ammonites, puis des calcaires détritiques qui m'ont fourni : *Sonninia fissilobata* Waag., *Sonninia ovalis* Qu., à la base et, un peu plus haut, *Witchellia falcata* S. Buck. et *Witchellia patefactor* S. Buck. Cette faune indique la présence à Airvault de la sous-zone à *Witchellia læviuscula*.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1305.
(2) J. Gabilly, *Dipl. Ét. Sup. Univ. Poitiers*, 1954, p. 68.
(3) *Bull. Cart. Géol. Fr.*, 9, n° 59, 1897, p. 31.
(4) *Mém. Soc. Sc. Nat. Deux-Sèvres*, Niort, 1911, p. 7.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Relation entre l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique et sa concentration au niveau du sol.* Note (*) de M. **Ishtiaq Rasool**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'enregistrement continu de la concentration de l'ozone au sol, comparé jour par jour aux valeurs de l'ozone total, n'a montré aucune corrélation significative entre les deux. Une corrélation négative a été constatée entre la quantité d'ozone au sol et le nombre des cas d'inversion. Les variations saisonnières sont analogues, mais l'ozone au sol montre un autre minimum en juin lorsque l'air vient en direction de l'agglomération parisienne.

Les valeurs de l'épaisseur réduite de l'ozone total obtenues à Magny-les-Hameaux avec l'appareil Dobson ont été comparées aux valeurs de la concentration de l'ozone au sol enregistrées à la Station Scientifique du Val-Joyeux (30 km Ouest-Sud-Ouest de Paris) avec l'appareil chimique automatique de J. Carbenay et A. Vassy (1).

Les mesures d'ozone total étant effectuées trois fois par jour (matin, midi et après-midi), pour l'ozone bas nous avons calculé les valeurs moyennes pour la matinée (entre 8 et 12 h T. U.), le milieu du jour (entre 10 et 14 h T. U.) et l'après-midi (entre 14 et 18 h T. U.). Pour trouver une relation entre les deux, les valeurs journalières d'une période de 20 mois ont été portées sur un graphique et les deux courbes ainsi obtenues ont été étudiées.

De la même façon, nous avons établi un graphique en portant les moyennes mensuelles de l'ozone total et de l'ozone bas, afin de comparer les variations saisonnières.

Variations journalières. — En étudiant les variations jour par jour il apparaît qu'il n'y a aucune relation entre les deux, sauf quelques montées brusques qui sont peut-être dues aux orages ([2]), ([3]). Parmi les 620 observations d'ozone total que nous avons comparées à celles d'ozone bas, il y avait autant de cas pour une corrélation positive que pour une corrélation négative.

Mais nous remarquons des époques où la concentration de l'ozone bas montre un gros changement, de l'ordre de 10 fois ou plus, tandis que la quantité d'ozone total présente une variation beaucoup moins importante (de l'ordre de 10 à 15 % maximum).

Le tableau suivant en donne un exemple.

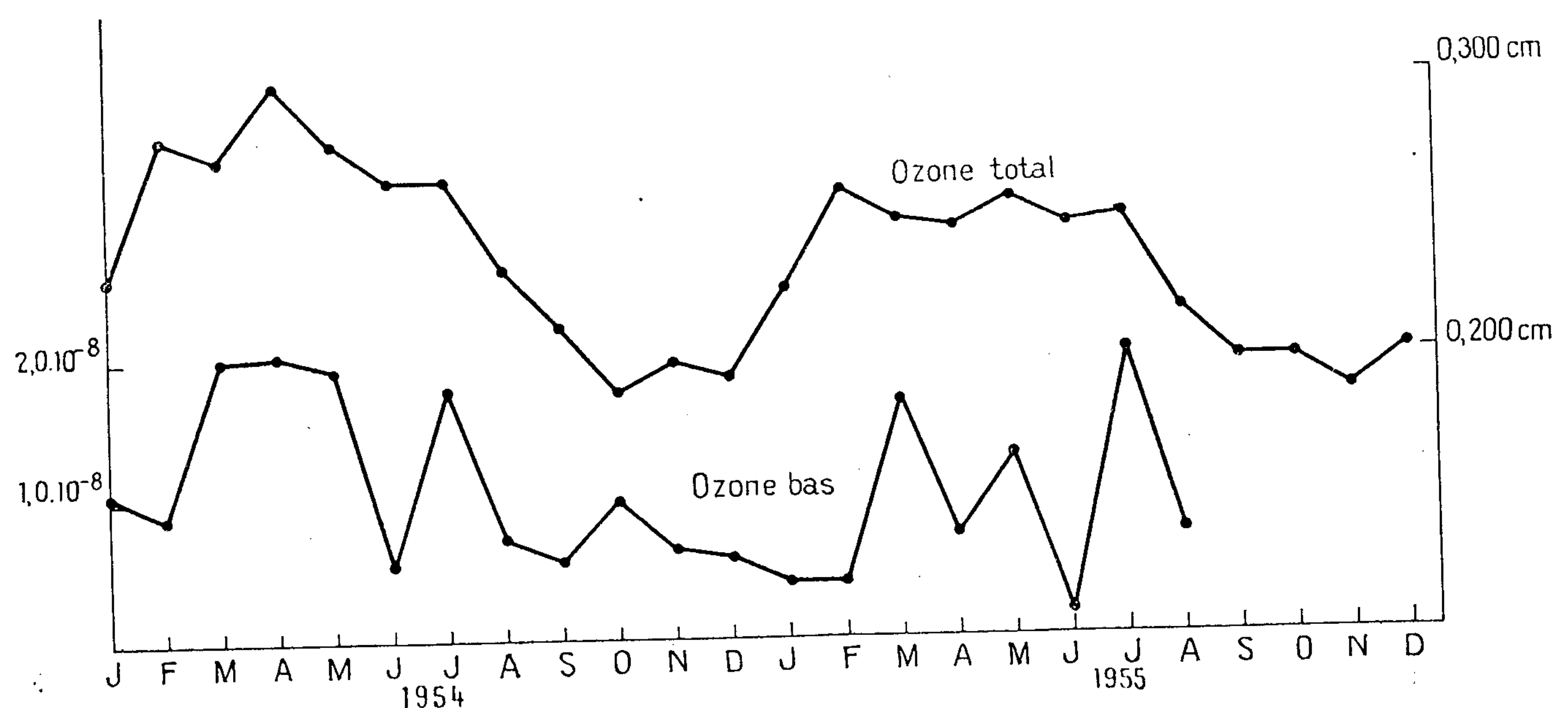
Période.	Quantité moyenne de l'ozone total (cm).	Concentration moyenne de l'ozone bas pour cette période.
A. Du 8 janvier au 21 janvier 1954	0,227	$1,76.10^{-8}$
B. 22 » 7 février »	0,268	0,29 »
C. 27 » 6 » 1955	0,224	1,06 »
D. 7 février 17 » »	0,250	0,11 »
E. 18 mars 4 avril »	0,246	2,02 »
F. 7 avril 22 » »	0,254	0,18 »
G. 23 » 22 mai »	0,251	2,30 »
H. 30 mai 30 juin »	0,247	0,53 »

Nous voyons donc ici que l'ozone bas ne dépend pas uniquement de la quantité d'ozone total, mais aussi des conditions locales (vitesse et direction du vent, pollution de l'atmosphère, orages, etc.). Nous avons donc analysé les conditions météorologiques pour les périodes A, C, E et G, et les avons comparées respectivement avec celles qui existaient pendant les périodes B, D, F et H. Les résultats du tableau ci-après ont été obtenus.

En examinant le tableau précédent, on voit que le vent venant des régions industrielles de Paris, secteur Nord-Est à Sud-Est contient beaucoup moins d'ozone que celui venant des autres secteurs. En outre l'ozone semble être détruit aussi en l'absence de vent par le contact du sol. Nous avons aussi étudié la question de la subsidence jour par jour et aucune relation nette n'a été constatée. Mais le problème s'éclaircit si l'on envisage les cas d'inversion.

Phénomènes.	Périodes A. C. E. G. (importante quantité d'ozone).	Période B. D. F. H. (faible quantité d'ozone).
Direction du vent..................	Surtout du Secteur de Sud à Ouest	Surtout du Secteur de Nord-Est à Sud-Est (venant de Paris)
Vitesse du vent.....................	moyenne 11,0 nœuds/h	moyenne 7,9 nœuds/h
Nombre d'observations de calme......	22	58
Nombre d'observations de subsidence à Trappes......................	31	47
Nombre d'observations d'inversion à Trappes.........................	37	65
Subsidence avec inversion...........	15	38
» sans »	16	9

La plupart des cas de subsidence ont été accompagnés d'une inversion qui certainement gênait l'échange vertical des masses d'air. Une relation négative a été trouvée entre la quantité d'ozone et le nombre de cas de « subsidence avec inversion ». On trouve aussi que pendant les périodes B, D, F, H. (en dehors des cas de subsidence), quand il n'y a pas beaucoup d'ozone au sol, les cas d'inversion sont presque deux fois plus nombreux que pendant les périodes A, C, E, G. On voit ainsi que *l'inversion* dans les couches basses de l'atmosphère joue un rôle très important dans la distribution verticale de l'ozone troposphérique. E. Regener ([4]) a déjà signalé l'effet d'accumulation d'air froid dans une vallée sur la destruction de l'ozone au sol; mais dans notre cas il s'agit de phénomènes d'inversion affectant des étendues beaucoup plus vastes.



Variations saisonnières (moyenne mensuelles). — Les données d'ozone bas sont sans interruption, tandis que pour l'ozone total, en moyenne, nous n'avions qu'une quinzaine de jours de mesures par mois.

Le graphique (*fig.* 1) montre que les moyennes mensuelles ont des variations assez analogues au cours de l'année : maxima au printemps et minima en automne; mais dans le cas de l'ozone bas il y a un autre minimum très net au mois de juin qui coïncide avec une situation météorologique assez stable et un influx des masses d'air méridionales chargées d'humidité. La vitesse du vent au mois de juin est relativement très faible et la direction surtout du secteur de Nord-Est à Est, c'est-à-dire que l'air arrivant au Val-Joyeux a balayé l'agglomération parisienne.

En analysant les cas d'inversion mois par mois, on trouve les maxima aux mois de janvier et juin qui correspondent nettement au minima d'ozone au sol.

En outre, les phénomènes d'inversion étaient très fréquents aussi en février et avril 1955, qui sont également des mois avec peu d'ozone. Au mois de juillet, quoique l'on trouve pas mal de cas d'inversion, la quantité d'ozone montre un maximum assez net qui est sans doute dû à la formation d'ozone par les orages sous le niveau d'inversion. L'ozone total cependant reste sans aucun changement important, montrant ainsi que l'inversion s'oppose également à l'échange de bas en haut.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) *Ann. Géophys.*, **9**, 1953, p. 300.

(2) A. Vassy, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1309.

(3) G. M. B. Dobson, *Proc. Roy. Soc.*, **185**, 1946, p. 144.

(4) *J. Atm. Ter. Phys.*, **2**, 1952, p. 173.

PHYSIOLOGIE. — *Résistance des formations nerveuses supérieures à l' « hypothermie provoquée ». Étude expérimentale chez le Chien et le Singe.* Note (*) de MM. **Jean Malmejac**, **Pierre Plane** et Mme **Églantine Bogaert** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Des homéothermes comme le Chien ou le Singe résistent généralement bien à des hypothermies poussées jusqu'à 20° et maintenues près de 1 h (2). Des études analytiques nous ont permis déjà de préciser quel est le comportement des centres bulbaires et des ganglions végétatifs pendant et après de tels refroidissements [J. Malmejac, G. Neverre et M. Montero, 1956 (3); J. Malmejac, G. Neverre et Cl. Malmejac, 1956 (4)]. Les résultats rapportés dans cette Note se proposent de fixer quelles sont les limites de résistance des formations nerveuses supérieures.

Il est bien établi que pendant une phase d'hypothermie l'activité électrique du cortex diminue pour cesser complètement à 20° [F. Bremer, 1935 (5); J. Ten Cate et coll., 1949 (6); W. K. Noell, 1952 (7); J. Cahn et R. Pierre, 1954 (8); H. Cahenshirt et coll., 1954 (9); J. D. Murrey et coll., 1956 (10).

En ce qui concerne les « suites » du refroidissement on considère généralement qu'un animal qui présente dans les jours qui suivent l'agression un comportement apparemment normal est indemme de tout dysfonctionnement nerveux, même cortical; or ce dernier point est certainement discutable. C'est pourquoi nous en avons repris l'étude en nous basant, non plus sur une activité globale de l'animal qui a été refroidi, mais sur des « épreuves » mettant en jeu des processus d'intégration corticale plus ou moins complexes.

Dans ce but nous avons recours : *a*. au réflexe salivaire conditionné chez le Chien, en ayant soin d'utiliser un excitant conditionnant sonore complexe ([11]); *b*. à des « tests » chez le Singe dressé à reconnaître des figures géométriques et des couleurs ([12]). Une épreuve de « mémoire » est basée sur la suppression de tout exercice pendant trois semaines.

L'animal (Chien ou Singe), anesthésié à l'éther en circuit fermé après intubation, est maintenu dans la glace jusqu'au moment où sa température rectale atteint, dans les expériences rapportées, de 18 à 22°. L'animal est alors retiré de la glace : son « réchauffement » ne sera entrepris qu'après un délai de 45 à 50 mn par immersion dans un bain à 30°, puis à 40° ([13]). La température rectale remonte assez vite, en 1 h environ. La « récupération fonctionnelle » végétative et motrice est alors rapide : la pression artérielle s'élève; le cœur, qui s'était ralenti, s'accélère; la respiration spontanée réapparaît; l'activité motrice, les fonctions d'équilibration se rétablissent. Cet aspect est particulièrement saisissant chez le Singe.

Il est difficile de juger de l'état des formations nerveuses corticales dans la phase qui suit immédiatement celle d'hypothermie; la torpeur due à l'anesthésie et au froid n'est pas complètement dissipée; l'animal a des réactions lentes et s'assoupit facilement. C'est seulement après un délai de 10 à 12 h que les essais peuvent être démonstratifs. Nous jugeons donc à ce moment de la valeur de la « récupération » corticale et de l'éventuelle persistance de dysfonctionnements.

1° *Chez le Chien*, les réflexes salivaires conditionnés sont normaux dans les délais indiqués après une hypothermie à 20-22°. Au-dessous de ce seuil (surtout chez les animaux âgés) des troubles passagers, mais réversibles, sont observés : la réponse salivaire conditionnée est alors diminuée et tombe à trois ou quatre gouttes. Mais la récupération est encore possible en 3 à 8 jours si l'hypothermie n'a pas été inférieure à 17-18°.

2° *Le singe jeune* offre *une résistance corticale au moins égale*. Dans les deux heures qui suivent une hypothermie au-dessous de 21°, avec pointe à 19°, il reste indifférent devant les tests, mais 12-14 h plus tard il répond avec sûreté et sans faire d'erreur : *le choix parmi les figures géométriques et les couleurs est correctement réalisé*. Or de tels tests exigent une adaptation psychomotrice délicate, des aptitudes de discrimination précise, de la mémoire.... Après 36 h le singe a récupéré toute sa vivacité; ses réponses, au cours de 100 essais,

sont normales. Les exercices étant alors supprimés trois semaines, aucune défaillance ne se produit à la reprise des essais.

L'expérience poursuivie chez le Singe adulte, avec pointe d'hypothermie à 17°, montre que la phase de « récupération » corticale est un peu plus prolongée. L'animal refuse de travailler de 24 à 36 h, puis commet quelques erreurs lors des premiers essais. En moins d'une semaine tout est rentré dans l'ordre.

Les expériences ainsi poursuivies chez le Chien et le Singe montrent qu'une hypothermie jusqu'à 20-22°, d'une durée de 1 h, n'entraîne pas de sequelle nerveuse corticale quand le refroidissement et le réchauffement sont rapidement réalisés ([14]). Sous l'effet du froid les différentes parties du système nerveux (jusqu'aux ganglions végétatifs) cessent toute activité. La récupération des aptitudes fonctionnelles, rapide pour les formations sous-corticales, exige plusieurs heures pour le cortex ([15]). Cette récupération corticale est encore possible après refroidissement à 17-18°, mais elle est alors plus lente et seulement obtenue en plusieurs jours.

(*) Séance du 9 avril 1956.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle O. Margallé et de Mlle M. Durand.

(2) Nous conservons actuellement au laboratoire des chiens et un singe dont la température rectale a été abaissée jusqu'à 15°. Toutefois, au-dessous de 20°, des accidents cardiaques risquent d'interrompre l'expérience. Ils sont plus fréquents chez le Chien.

(3) *Réunion Soc. Biol.*, Alger, février 1956.

(4) Il s'agit d'expériences poursuivies à l'aide d'une technique personnelle de « plexus solaire irrigué *in situ* » (J. Malmejac, A. Gross et G. Neverre, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 1142). Il est ainsi possible de refroidir exclusivement les ganglions, toutes les autres parties du système vasomoteur restant à une température normale. Ces expériences feront l'objet d'une communication à la prochaine réunion de l'Association des Physiologistes de Langue française, Paris, mai 1956.

(5) *C. R. Soc. Biol.*, **118**, 1933, p. 1241.

(6) J. Ten Cate, C. M. P. Horsten et L. J. Koopman, *E. E. G. clin Neurophysiol*, **1**, 1949, p. 231.

(7) W. K. Noell, S. A. Buller et W. B. Brendel, *Fed. Proc.*, **11**, 1952, p. 114.

(8) J. Cahn et R. Pierre, *Anesthésie analgésie*, **11**, 1954, p. 1.

(9) H. Cahenshirt, W. Krenkel et W. Zyla, *E. E. G. clin Neurophysiol.*, **6**, 1954, p. 809.

(10) J. D. Mc Murrey, W. F. Bernard, J. A. Taren et E. A. Bering, *Surg., Gyn. et Obst.*, **102**, 1956, p. 75.

(11) L'utilisation, comme excitant, d'une véritable « mélodie pour Chien » (J. Malmejac, P. Plane et E. Bogaert, *Bull. Acad. Méd. Belge*, **20**, 1955, p. 218) permet d'affirmer la participation corticale.

(12) Ce dernier est assez complexe : il est constitué par une boîte fermée par contact électrique et dont l'ouverture est assurée par appui sur une poignée. Le test en comporte plusieurs, de couleurs différentes, présentées simultanément, mais dont l'ordre peut être modifié d'une épreuve à l'autre. Le singe est dressé à choisir une poignée de couleur donnée.

Il lui faut donc la reconnaître puis réaliser les manœuvres nécessaires à l'ouverture de la boîte pour en retirer la nourriture recherchée.

([13]) Nous avons choisi arbitrairement ce « délai » sous hypothermie stabilisée au niveau choisi comme étant celui requis pour effectuer une intervention sur le cœur par exemple.

([14]) La résistance à l'hypothermie est plus grande quand les périodes de refroidissement et de réchauffement sont écourtées. Ce fait, déjà signalé, se dégage de nos expériences au cours desquelles nous avons essayé plusieurs techniques avant d'adopter celle qui est indiquée dans cette Note et qui nous donne les résultats les meilleurs.

([15]) Les formations nerveuses supérieures sont les plus vulnérables. C'est là une notion classique confirmée dans nos expériences sur le chien poursuivies à l'aide du réflexe salivaire conditionné. Une ischémie encéphalique de 5 à 6 mn. suffit pour entraîner une suppression, puis une réduction prolongée de ce réflexe, alors que l'activité sous-corticale est normale (J. MALMEJAC, P. PLANE et E. BOGAERT, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belge*, **19**, 1954, p. 11).

PHYSIOLOGIE. — *Réduction de la survie des globules rouges chez des rats carencés en protéines, démontrée par le marquage au* Cr^{51}. Note de M. **ALEXANDRE ASCHKENASY**, Mlle **LILIAN DELMONTE**, M. **ROBERT GUÉRIN** et Mme **MARIE-THÉRÈSE GUÉRIN** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Pour déterminer la survie des globules rouges, on a de plus en plus recours maintenant à leur marquage *in vitro* par le chrome radioactif, suivi de leur transfusion à des sujets normaux.

Nous avons utilisé ce procédé pour confirmer l'hypothèse d'une origine partiellement hémolytique de l'anémie protéiprive expérimentale, hypothèse qui a été déjà étayée par la mise en évidence d'une hémolyse anormale *in vitro* de globules rouges provenant de rats carencés en protéines ([2]).

Technique expérimentale. — L'étude est faite sur 20 rats ♂ adultes de 150 g dont 10 ont été maintenus depuis 50 jours à un régime synthétique entièrement privé de protéines alors que les dix autres recevaient un régime équilibré comportant 18 % de caséine ([3]).

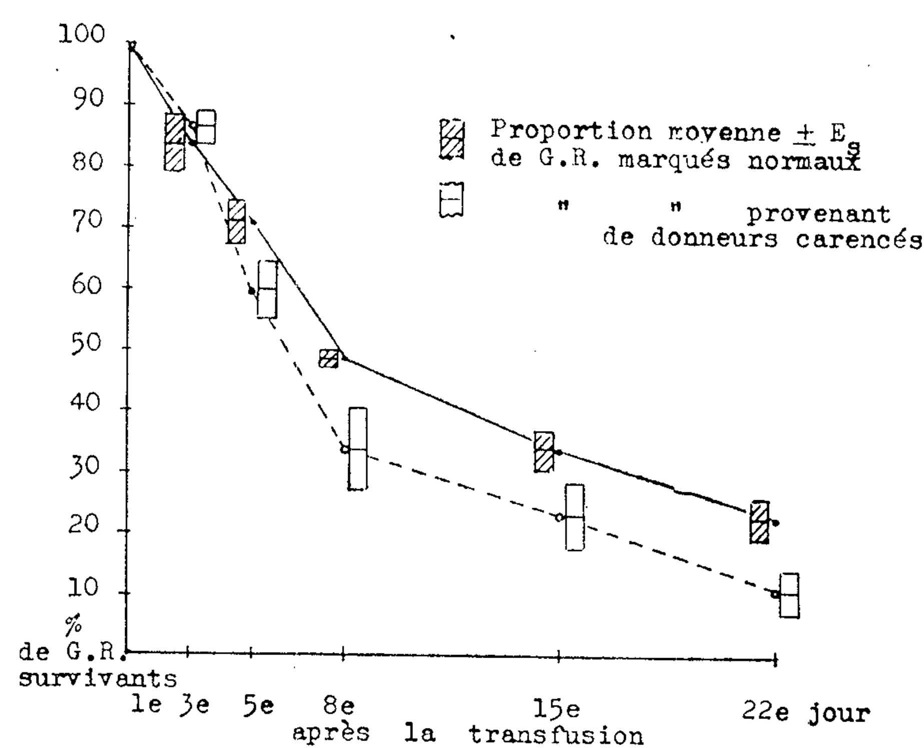
Le sang prélevé à chacun de ces rats par section caudale (0,6 ml sur 0,1 ml d'héparine à 25 %) est mélangé à une solution isotonique de $Na_2Cr^{51}O_4$ dont l'activité spécifique est de 216 μC de Cr^{51} par millilitre.

Pour les six premiers rats expérimentés des deux groupes alimentaires, on met en contact chaque échantillon de sang avec 1 ml de solution de chromate pendant 1 h, en favorisant l'adsorption par une agitation modérée avec une baguette. En vue d'augmenter la fixation de Cr^{51}, on accroît pour le sang des quatre derniers rats de chaque groupe aussi bien la proportion de la solution de chromate (2 ml) que la durée du contact (2 h).

Les globules rouges (G. R.) sont ensuite lavés trois fois et le sang est ramené à son volume initial avec du sérum physiologique.

Après avoir réuni des quantités égales de sang, ainsi reconstitué et marqué, de deux rats du même groupe alimentaire, on en injecte 1 ml dans la veine saphène d'un rat receveur (cinq receveurs pour chaque groupe).

Des prises de 0,2 ml de sang sont effectuées à chacun des receveurs, 1 h après l'injection et puis après 2, 4, 7, 14 et 21 jours. On obtient le pourcentage de globules rouges transfusés qui restent en vie après un délai x, en calculant le rapport : (radioactivité de l'échantillon prélevé après x jours) $\times$ 100/radioactivité de l'échantillon prélevé après 1 h.



Survie apparente comparée de globules rouges provenant de rats témoins (•—) et de rats carencés en protéines (○---) après leur transfusion à des rats receveurs normaux.

Résultats. — Comme l'indique le graphique, la radioactivité diminue beaucoup plus vite pendant la première semaine chez les receveurs ayant reçu des globules rouges de rats carencés que chez ceux qui ont reçu des globules de rats normalement nourris.

Au huitième jour il ne reste plus chez les receveurs du premier groupe que 33,7 % ± 6,6 de G. R. transfusés alors que l'on trouve encore 48,7 % ± 1,3 de G. R. étrangers chez les receveurs du deuxième groupe.

Au-delà de la première semaine, la perte de la radioactivité par hémolyse est plus lente et est semblable dans les deux groupes de receveurs.

Apparemment les globules rouges anormalement fragiles provenant du sang de donneurs carencés ont tous disparu pendant la première semaine et seules ont survécu des cellules à survie normale.

Nos résultats apportent la preuve d'une hémolyse excessive *in vivo* au cours de la carence protéique expérimentale et confirment l'hypothèse d'une origine partiellement hémolytique de l'anémie protéiprive.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Neveu.

([2]) A. Aschkenasy, L. Delmonte et A. Eyquem, *C. R. Soc. Biol.*, 10 mars 1956 (sous presse).

([3]) Pour la composition des régimes, *cf.* A. Aschkenasy, *Ann. d'Endocrinol.*, 16, 1955, p. 199.

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches expérimentales sur la corrélation hormonale entre le cycle saisonnier de la Grenouille et celui de ses parasites.* Note de M. **Georges Čehović**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration d'hormones gonadotropes à des grenouilles au repos sexuel retentit sur le cycle de leurs parasites qui acquièrent des formes n'apparaissant normalement qu'à la période de reproduction de ces grenouilles.

Dans deux Notes précédentes ([1]), nous avons relaté l'effet stimulant des hormones gonadotropes de Mammifères sur la reproduction des Daphnies.

Tenant compte de ces résultats, nous avons supposé que les concordances qui existent entre le cycle vital des Opalines, parasites du rectum des grenouilles, et le cycle sexuel saisonnier de l'hôte, sont sous la dépendance de l'état hormonal de cet hôte. Nous pensons en apporter la preuve expérimentale : en effet, nous précipitons le déroulement du cycle des Opalines en accélérant celui du cycle sexuel des hôtes par injection, dans le sac lymphatique dorsal des grenouilles, d'urine de femme enceinte, ou de broyat d'hypophyses de grenouille, ou encore d'hormone gonadotrope chorionique.

Le cycle vital des Opalines a été élucidé par les travaux de E. Neresheimer ([2]), de S. Konsuloff ([3]) et de M. Metcalf ([4]). De l'été au printemps suivant, c'est-à-dire pendant le repos sexuel des grenouilles, les Opalines parasites se multiplient asexuellement, par scissiparité. A mesure que se rapproche la période de reproduction des hôtes (printemps), la multiplication des Opalines s'accentue, en même temps que se réduisent la taille des parasites et le nombre de leurs noyaux; les formes prékystiques donnent des « kystes d'infection » qui tombent dans l'eau lorsque les grenouilles viennent pondre. Les kystes sont peu après ingérés par les têtards; ils s'ouvrent dans l'organisme de ces hôtes, y donnent des gamètes qui copulent.

Ces relations entre parasites et hôtes avaient été envisagées par S. Konsuloff ([3]), mais écartées ensuite, quand il avait trouvé quelques kystes chez des grenouilles immatures, durant la saison de ponte des adultes. Il n'avait pas songé à des différences possibles de l'action de l'hypophyse sur les parasites et les hôtes.

Chez les sujets normaux de l'espèce *Rana esculenta*, nous n'avons jamais trouvé de kystes jusqu'à la fin de mars. Dans un lot de *R. temporaria* reçu en février, les premiers kystes sont apparus à la fin de mars.

Par injection, en janvier, d'urine de femme enceinte de 6 semaines (U. F. E.), à raison de 2,5 cm^3 tous les 2 jours, à 3 ou 4 reprises, nous avons provoqué en 7 à 10 jours, chez *R. esculenta*, une division accélérée des Opalines et l'apparition de formes prékystiques contenant de 6 à 10 noyaux. Quatre hypophyses broyées de Grenouille nous ont donné les mêmes résultats.

L'hormone gonadotrope chorionique (H. G. C.), à la dose de 200 U. I. répétée 2 fois, a eu le même effet positif dans un cas.

Les mêmes doses d'H. G. C. nous ont donné 2 résultats positifs en février; à cette époque, il suffisait de 2 à 3 injections de U. F. E. ou de 2 à 3 hypophyses broyées de Grenouille pour obtenir une action. Les doses de H. G. C. utilisées étaient vraisemblablement trop faibles pour le moment d'application; elles ont été plus efficaces au début de mars chez *R. temporaria*, dont la saison de ponte était alors plus proche; chez *R. esculenta*, de meilleurs résultats ont été observés avec deux doses de 500 U. I. d'H. G. C.

Mais les doses d'hormones nécessaires pour obtenir l'effet sur le parasite étaient toujours inférieures à celles qui sont indiquées comme indispensables pour provoquer la ponte de la Grenouille avant la saison normale.

Nous avions tout d'abord sacrifié les grenouilles de 7 à 10 jours après le début des injections; mais pour avoir un contrôle plus rigoureux, au mois de mars, nous avons examiné le contenu rectal des animaux, avant l'expérience et à plusieurs reprises pendant le traitement. Nous exécutons des frottis, fixés à l'alcool-éther et colorés à l'hémalun, ou, dans les cas les plus intéressants, fixés au sublimé et colorés par le réactif de Schiff selon la technique de Feulgen pour la mise en évidence de l'acide thymonucléique.

Nous avons aussi tenté des essais de culture pure d'Opalines selon la méthode de W. Young et J. Bamberger ([5]); ces auteurs n'ont jamais obtenu l'apparition de kystes, même au bout d'un an. Les difficultés de ces sortes de cultures ne nous ont permis d'observer quelques kystes que dans deux cultures seulement, auxquelles nous avions ajouté l'hormone gonadotrope.

D'autres expériences en cours nous permettront peut-être de savoir si l'hormone gonadotrope, injectée aux hôtes, agit directement ou non sur les parasites.

D'autre part, A. Lwoff et S. Valentini ([6]), en cultivant les Opalines (*Cepedea dimidiata*) dans des milieux à base de macération de viande peptonée et de foie de grenouilles, ont exceptionnellement observé l'apparition de kystes dans quelques cultures pendant la saison de ponte de ces

grenouilles (du 9 avril au 15 mai); ceci pourrait, selon eux, être dû à la présence de certaines hormones contenues dans quelques-uns de ces milieux.

Parallèlement à l'apparition des kystes chez les parasites, nous avons généralement trouvé une accélération de la maturité sexuelle des hôtes; mais après emploi d'H. G. C., des kystes sont apparus chez deux femelles dont les œufs n'étaient pas encore descendus dans l'oviducte. On peut en conclure que les ovaires ne pouvaient pas encore réagir aux hormones, alors que les parasites étaient déjà capables de le faire.

Une concordance étroite entre le cycle de l'hôte et celui de ses parasites a été observé aussi chez d'autres espèces.

P. Grassé (7) cite par exemple les cas de *Gonospora longissima* chez *Dodecaceria*, et de *G. arenicolæ* chez *Arenicola.*

L. Cleveland (8) croit, sans preuve expérimentale, à une relation hormonale entre le cycle des Termites et de leurs parasites, les *Trichonympha.*

Le cas très caractéristique du Polystome a suggéré à L. Gallien (9) la même hypothèse hormonale. Cet auteur note l'importance de cette concordance pour la reproduction et la survie de l'espèce. Dans le cas des Opalines, elle nous paraît particulièrement perfectionnée. En utilisant en clinique la réaction de Galli-Mainini, nous avons observé parfois l'apparition des œufs de Polystome en dehors de la saison, ce qu'avait aussi trouvé O. Miretzkii (10) après l'implantation d'hypophyses de Grenouille.

Après administration d'hormone, nous avons vu aussi dans les frottis de rectum, où se trouvaient des Nyctothères, l'apparition de kystes chez ces derniers; leur cycle concorde aussi avec celui de l'hôte.

Conclusions. — 1° Par l'injection, à des grenouilles au repos sexuel, de broyat d'hypophyses de grenouilles, ou d'urine de femme enceinte ou d'hormone gonadotrope choriale, nous avons réussi à provoquer l'apparition des « kystes d'infection » chez les Opalines et les Nyctothères parasites, avant la saison normale de ponte de ces grenouilles.

2° La concordance des cycles des parasites et de leurs hôtes doit être liée à l'activité saisonnière de l'hypophyse de ces hôtes, et en particulier à la sécrétion d'hormone gonadotrope.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 363 et 722.
(2) *Archiv für Protistenkunde*, suppl. **1**, 1907, p. 1-42.
(3) *Archiv für Protistenkunde*, **44**, 1922, p. 285-345.
(4) *Proc. of U. S. Nat. Museum*, **87**, n° **3077**, 1940, p. 465-634.
(5) *Science U. S. A.*, **118**, n° **3061**, 1953, p. 252-253.
(6) *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, **75**, 1948, p. 1-7.
(7) *Traité de Zoologie*, **1**, fasc. **2**, p. 614.
(8) *Journ. of Morphol.*, **85**, 1949, p. 197-296; **86**, 1950, p. 185-214 et 215-228.
(9) *Travaux de la Station zoologique de Wimereux*, **12**, 1935, fasc. **1**, p. 62.
(10) *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **78**, 1951, n° **3**, p. 613-614.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'organe* Y *sur la régénération des pattes, chez* Carcinides mœnas *L.* (*Crustacé Décapode*). Note de M. **Guy Echalier**, présentée par M. Louis Fage.

Les bourgeons de régénération des pattes ne se développent pas, chez *Carcinides*, en l'absence des organes Y.

L'organe Y des Crustacés Décapodes doit être tenu pour responsable de la production d'une hormone de croissance et de mue. Un *Carcinides*, privé bilatéralement de cette formation, s'arrête définitivement à l'étape d'équilibre C_4 de l'intermue où il se trouvait, cessant ainsi de s'accroître (1). L'installation ultérieure de greffons actifs d'organes Y permet la reprise normale du rythme des mues (2).

Pour mieux comprendre le mécanisme d'action de ce facteur hormonal sur la croissance tissulaire, il était intéressant d'étudier l'influence de l'organe Y sur le développement et la différenciation de bourgeons de régénération des pattes; on sait que ces processus de réparation sont essentiellement liés, chez les Arthropodes, au phénomène de la mue.

L'expérimentation consista, fort simplement, à susciter l'abandon, par autotomie, d'une patte locomotrice, chez 30 *Carcinides* affectés peu auparavant d'une extirpation bilatérale de l'organe Y. Une amputation spontanée similaire fut provoquée, à titre d'expérience témoin, chez 13 individus normaux. Tous ces animaux furent choisis parmi de jeunes Crabes des deux sexes, en stade C, et de largeur entre 2 et 3 cm. Ils furent ensuite élevés, dans des compartiments individuels, en eau courante et régulièrement nourris.

Dans de telles conditions, la régénération est très rapide chez les *Carcinides* normaux, puisqu'il suffit de la seule durée d'une intermue pour que se trouve libérée, à l'exuviation suivante, une patte reconstituée d'une longueur dépassant la moitié de celle de l'appendice disparu. Cette mue intervint, chez les témoins, dans les deux mois et demi qui suivirent la mise en élevage. En revanche, après plus de trois mois d'expérience, aucun des Crabes privés d'organes Y et ainsi « bloqués » en stade C_4, ne montrait la moindre indication de régénération, même pas ce léger bombement de la surface d'autotomie qui marque habituellement le tout début de la constitution du bourgeon.

J'ai alors, chez un certain nombre de ces animaux, tenté d'obtenir une reprise de la croissance par l'installation de greffons actifs d'organes Y. L'opération réussit notamment chez deux de ces individus privés d'une patte; et, au fur et à mesure que ces Crabes progressaient dans l'étape D_1

de pré-mue, un bourgeon apparût, se développa et libéra, à la mue, un petit appendice régénéré, d'apparence normale.

En fin d'expérience, c'est-à-dire au bout de huit mois, la patte amputée ne présentait toujours aucun régénérat chez les animaux sans organes Y (aussi bien ceux chez lesquels l'implantation n'avait pas été pratiquée que ceux chez qui l'opération ne réussit pas à rétablir la mue).

Notons enfin le cas intéressant d'un *Carcinides* dont un péréiopode offrait déjà un bourgeon de 3 mm lorsqu'il fut privé de ses organes Y; alors que l'animal surpris en étape D_1 était bloqué à ce stade, le bourgeon cessa de s'accroître et resta ainsi indifférencié de longs mois.

L'organe Y de *Carcinides* est, par conséquent, aussi indispensable à la croissance particulière du bourgeon de régénération d'un appendice qu'il l'est à l'établissement du rythme normal de mues par lequel s'effectue la croissance générale de l'organisme. Rappelons que la présence de cette formation conditionne également le développement régulier de la gonade jeune ([3]). Les faits exposés dans la présente Note confirment ainsi pleinement le caractère d'hormone de croissance de la sécrétion de l'organe Y.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 523.
([2]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1581.
([3]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1853.

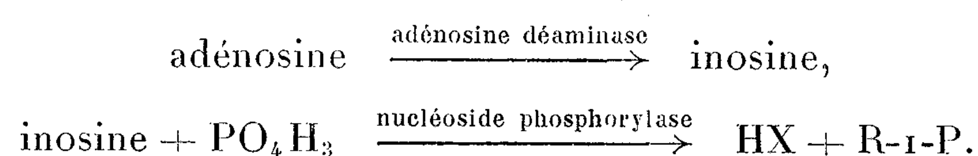
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle de l'hypoxanthine dans la désaturation des acides gras supérieurs*. Note de M[lle] **Arlette Jacob**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On montre que le système complexe désaturant les acides gras supérieurs en 9.10 isolé à partir du cytoplasme des cellules hépatiques comporte trois enzymes dont deux servent à la transformation de l'adénosine utilisée jusqu'ici en coenzyme, en hypoxanthine. La désaturase agit directement sur les acides gras en présence d'hypoxanthine comme coenzyme.

Dans une publication antérieure ([1]), nous avons pu montrer que le système enzymatique responsable de la désaturation des acides gras supérieurs en 9.10 est complexe. Il comporte une phosphorylase thermostable dont l'action doit précéder celle de la désaturase proprement dite. En outre, il ne peut agir sur le palmitate en présence d'adénosine qu'après adjonction d'une autre protéine-enzyme précipitant entre 20 % et 30 % de SO_4Am_2, et ayant une activité xanthine-oxydase élevée. D'autre part, nous avons montré que ces trois protéines-enzymes sont toutes localisées dans le cytoplasme dispersé de la cellule hépatique; les différentes structures : noyaux, mitochondries, microsomes, en sont totalement dépourvues ([2]).

Nous nous sommes efforcé de comprendre les rôles respectifs de la phospho-

rylase et de la xanthine-oxydase (XO), dans la déshydrogénation du palmitate en présence d'adénosine comme coenzyme. Nos recherches nous ont montré qu'en réalité la fraction contenant l'activité XO et la phosphorylase avaient pour rôle de transformer l'adénosine en hypoxanthine (HX). En effet, nous avons identifié grâce aux méthodes de H. Kalckar ([3]) la présence d'adénosine déaminase et de nucléoside phosphorylase, par la mise en évidence du ribose-1-phosphate (R-1-P) et de HX provenant de l'adénosine, selon les réactions :

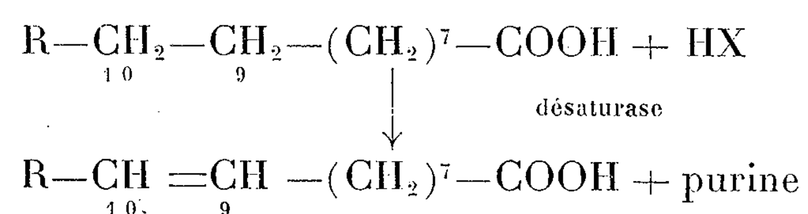


$$\text{adénosine} \xrightarrow{\text{adénosine déaminase}} \text{inosine},$$

$$\text{inosine} + PO_4H_3 \xrightarrow{\text{nucléoside phosphorylase}} HX + \text{R-1-P}.$$

D'autre part, nous avons dosé le phosphore inorganique dans le milieu de réaction, et observé que la diminution du phosphore inorganique correspondait à la quantité d'adénosine tranformée. Nous étions dès lors conduit à penser que le coenzyme de la désaturase était soit HX, soit R-1-P. Le R-1-P purifié ne permet pas la déshydrogénation du palmitate; par contre, en présence de HX, la déshydrogénation a lieu. HX se présente donc comme le coenzyme du système enzymatique désaturant les acides gras supérieurs.

La réaction de désaturation serait :



$$\underset{10}{R-CH_2}-\underset{9}{CH_2}-(CH_2)^7-COOH + HX \xrightarrow{\text{désaturase}} \underset{10}{R-CH}=\underset{9}{CH}-(CH_2)^7-COOH + \text{purine}$$

on l'obtient en faisant agir la désaturase sur le palmitate en présence de HX, en milieu tampon pH 8. Mais ici le tampon phosphate n'est plus indispensable, et peut être remplacé par le tampon véronal.

HX est le seul coenzyme fonctionnant en accepteur d'H en présence du palmitate. Ni le DPN^+, ni le TPN^+ ne peuvent le remplacer. D'autre part, la réaction n'a lieu qu'avec les acides gras supérieurs, les acides gras inférieurs restant saturés.

TABLEAU.

Enzyme + substrat.	Coenzyme (μg HX).	Temps de décoloration du bleu de méthylène — Exp. I.	Exp. II.
Palmitate	5	> 30 mn	> 30 mn
Palmitate	7,5	3 mn 10 s	1 mn 15 s
Sans substrat	7,5	> 50 mn	> 50 mn
Stéarate	7,5	4	1
Octanoate	7,5	> 30	> 30
Butyrate	7,5	> 30	> 30

Le temps de décoloration du bleu de méthylène mesure l'activité de la désaturase.

Conclusion. — Nous avons pu montrer que la désaturation des acides gras supérieurs est catalysée *in vitro* par une déshydrogénase admettant comme seul accepteur d'hydrogène HX. Nous avons établi que cette HX se formait *in vitro* à partir de l'adénosine utilisée auparavant comme coenzyme, comme cela a lieu *in vivo*.

(1) A. Jacob, *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 1044.
(2) A. Jacob, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 101.
(3) *J. Biol. Chem.*, **167**, 1947, p. 146.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les pigments du Cilié* Stentor niger. Note (*) de MM. **Michel Barbier, Emmanuel Fauré-Fremiet** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Stentor niger contient deux pigments, séparables par chromatographie sur acide silicique : un pigment rouge-violet que nous appelons stentorol et un pigment brun. Ces deux substances donnent différentes réactions caractéristiques des hydroxy-quinones.

Le pigment du Cilié catharobe *Stentor niger* Ehrb. ne semble pas encore avoir été étudié.

Nous avons récolté *Stentor niger* dans un étang au Sud de Paris; on place les Ciliés dans l'alcool à 95 % qui se colore aussitôt en rouge foncé; on ajoute ensuite du benzène, puis une quantité d'eau suffisante pour provoquer une séparation en deux couches; le benzène entraîne la chlorophylle et les lipochromes provenant de Chlorelles et d'autres organismes, tandis que la phase hydroalcoolique retient les pigments de *Stentor* dont la solution apparaît rouge vineux.

On évapore la solution hydroalcoolique à sec, reprend le résidu dans l'éther et effectue une chromatographie sur acide silicique. Un premier pigment, brun, présent en faible quantité, est élué par l'éther; le deuxième, rouge-violet, que nous appelons *stentorol*, est élué par l'éther contenant 2 % d'éthanol. Après évaporation de cet éluat nous avons obtenu le stentorol sous forme d'une poudre amorphe presque noire, ne fondant pas jusqu'à 300°. Nous n'avons pas réussi à en obtenir des cristaux.

Le stentorol est soluble avec une couleur rouge ou rouge-violet dans : l'éthanol, le méthanol, le chloroforme, l'acétone, l'éther, l'acide acétique, l'acide sulfurique concentré et avec une couleur violette dans la pyridine et la pipéridine. Il est insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole. Toutes les solutions de stentorol (aussi celles dans SO_4H_2 et dans la pyridine) présentent en lumière ultraviolette une *fluorescence rouge*.

Le spectre d'absorption du stentorol a des maxima à 555, 520 et à 475 mμ

(dans $CHCl_3$). La solution du stentorol dans l'acide sulfurique concentré présente une forte bande d'absorption à 605 mμ et une autre à 545 mμ; la solution du pigment dans la pyridine a trois bandes d'absorption dans le visible : 590, 550 et 500 mμ (*fig.* 1).

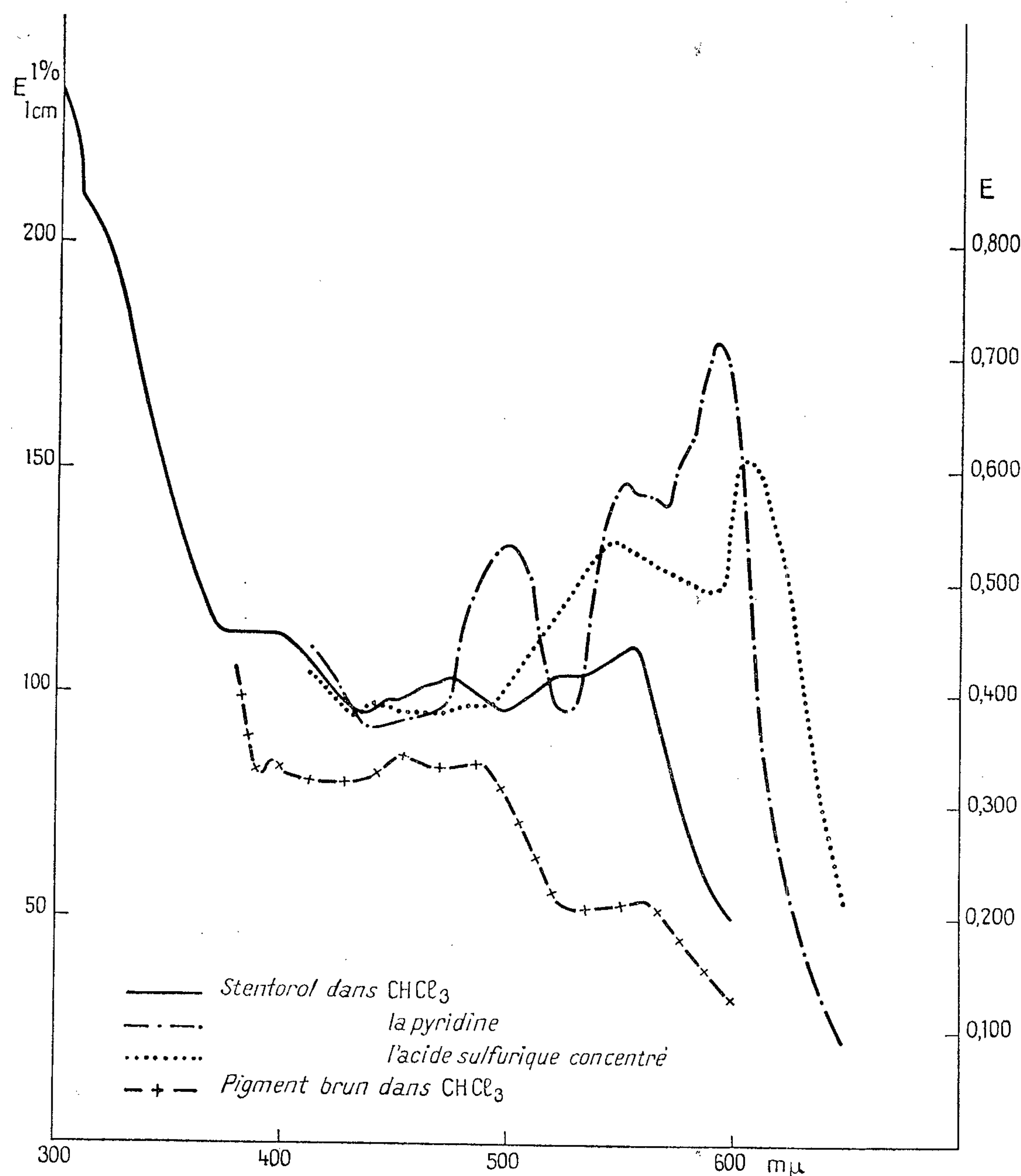


Fig. 1. — Courbes d'absorption du stentorol (exprimées en $E_{1\,cm}^{1\,\%}$) et du pigment brun (exprimée en E).

Le spectre infrarouge du stentorol (en pastille de KBr) présente de fortes bandes à 3350 cm^{-1} (OH) et 1602 cm^{-1} (CO des hydroxyquinones chelatées).

Le stentorol ne contient ni azote, ni halogène, ni soufre; les analyses élémentaires effectuées avec 1 à 2 mg de substance ont montré une teneur variable en cendre (de 5 à 7 %); en tenant compte de ces cendres, la composition élémentaire du stentorol serait (très approximativement) de 67,5 % de C et 7,0 % de H.

Le stentorol a des *propriétés acides* : on peut extraire le pigment de sa solution éthérée par des solutions de bicarbonate ou de soude diluées; ces solutions ont une teinte bleuâtre; après acidification, le pigment passe de nouveau dans l'éther. Après *acétylation* du stentorol dans l'anhydride acétique on obtient un produit jaune-brun, *neutre*; les propriétés acides du stentorol semblent donc dûes à des *hydroxyles phénoliques*. La *benzoylation* du stentorol donne un produit jaune-brun, amorphe, dont les solutions ont une *fluorescence jaune*. La réduction acétylante en présence de zinc conduit à un produit jaune-orange, dont les solutions ont une *fluorescence bleue*.

Le stentorol n'est pas décoloré par le bisulfite, ni l'hydrosulfite, ni par hydrogénation catalytique (d'une solution brute dans l'alcool); la présence de groupements hydroxyquinoniques est cependant indiquée par la bande infrarouge à 1602 cm^{-1} et par la réaction au pyroboracétate [1] qui est caractéristique des α-hydroxyquinones : une solution acétique de stentorol additionnée d'une solution acétique de pyroboracétate vire instantanément au vert (avec fluorescence rouge).

Le pigment brun de *Stentor niger* présente également cette réaction.

Plusieurs des réactions mentionnées ci-dessus rappellent celles données par les érythroaphines [pigments des Aphididæ [2]] et par l'hypéricine [3]; un examen plus poussé des propriétés chimiques du stentorol sera nécessaire pour préciser le degré de parenté avec ces pigments hydroxyquinoniques polycycliques.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) O. DIMROTH, *Liebigs Ann. Chem.*, 446, 1925, p. 97.

(2) B. R. BROWN, A. CALDERBANK, A. W. JOHNSON, B. S. JOSHI, J. R. QUAYLE et A. R. TODD, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 959.

(3) H. BROCKMANN, E. H. VON FALKENHAUSEN, R. NEEFF, A. DORLARS et G. BUDDE, *Chem. Ber.*, 84, 1951, p. 865.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude du desmo-glycogène extrait par l'urée.*

Note de M. **François Meyer** et Mme **Marguerite Lourau**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le desmo-glycogène est bien un polymère du glucose et non un artefact. L'urée permet d'en extraire à peu près la totalité (environ 97 %) et de le précipiter sans perte.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré qu'un homogénat de foie, débarrassé du glycogène libre (lyo-glycogène) par l'acide trichloracétique à 0° cède aisément à une solution d'urée le glycogène qui demeure lié aux protéines et auquel Willstätter a donné le nom de desmo-gly-

cogène [2]. Dans cette Note nous nous proposons d'examiner deux points importants concernant l'un la nature du produit que nous avons isolé, l'autre le rôle de l'urée dans son extraction.

1. *Le desmo-glycogène extrait par l'urée est-il pur, est-ce un glycogène, c'est-à-dire un polymère du glucose ?* — Le produit que nous avons isolé est obtenu régulièrement aussi pur que le lyo-glycogène correspondant. Avant l'hydrolyse, il ne contient pas de réducteur et seulement des traces de phosphore et d'azote qui sont respectivement de l'ordre de 0,1 à 0,4 et de 1 à 2 ‰. L'hydrolyse, dont la cinétique est la même pour les deux sortes de glycogène, lyo et desmo, libère une quantité de réducteur supérieure à ce que nous annoncions en [1] (103 % ± 1,1 sur 11 préparations, théorie : 106 %). Le réducteur qui apparaît a été identifié au glucose : *a.* par chromatographie sur papier (butanol-acide acétique-eau) qui montre une tache unique réduisant le nitrate d'argent et migrant avec le glucose; *b.* par la méthode de Moore et Link [3] pour caractériser les aldoses (transformation en sel de potassium de l'acide correspondant que l'on identifie par son point de fusion). Voici le détail d'un essai :

58 mg de desmo et de lyo-glycogène de pureté voisine ont été hydrolysés par l'acide chlorhydrique à 100° à reflux. Les solutions sont passées sur une résine échangeuse d'ions, concentrées à 45° sous vide. 58 mg de glucose sont traités de la même manière. On oxyde par l'iode selon [3] et l'on obtient, avec des rendements voisins (48, 46, 47 mg) de beaux cristaux ayant le même point de fusion : 180°.

Le desmo-glycogène extrait par l'urée est donc bien un polymère du glucose.

2. *Rôle de l'urée dans l'extraction.* — Notre méthode d'extraction est basée sur l'hypothèse que l'urée rompt la liaison du glycogène avec les protéines. On peut se demander si cette hypothèse est exacte, si l'urée libère plus de glycogène qu'un nouveau traitement trichloracétique à 0° ou une extraction dans l'eau conduite comme dans l'urée à 45° et en agitant. On peut aussi se demander si l'urée extrait la totalité du glycogène-protéine, celui que l'alcool précipite lorsque les tissus ont été digérés par la potasse.

Les tableaux suivants montrent que l'on peut répondre affirmativement à ces trois questions. L'urée extrait plus de glycogène que la quatrième et même la troisième extraction trichloracétique (tableau I); elle en extrait plus que l'eau et cette différence s'accroît lorsqu'on répète les extractions, c'est-à-dire lorsqu'on s'adresse à la fraction la plus intimement liée aux protéines, celle dont l'intérêt physiologique est vraisemblablement le plus grand (tableau II). On voit également dans le tableau II qu'après trois extractions l'urée libère 97,1 % du glycogène contenu dans le culot, donc la presque totalité. Il faut enfin ajouter que la purification du glyco-

gène extrait par l'urée se fait sans perte, alors qu'avec le glycogène extrait par l'eau la perte est toujours considérable, une partie du glycogène précipitant avec les protéines ([4]).

Tableau I.

Glycogène extrait par acide trichloracétique.

Extrait n°	2.	3.	4.
Glycogène (en % du lyo-glycogène extrait par le premier traitement trichloracétique)	18,7 ± 1,03*	7,15 ± 0,21	4,2 ± 0,6

Glycogène extrait par urée.

Extrait n°	1.	2.	3.
Glycogène (en % du lyo-glycogène extrait par le premier traitement trichloracétique)	10 ± 1,34	3,8 ± 0,74	0,5 ± 0,1

* Moyennes (12 préparations) et écart type de la moyenne.

Tableau II.

Glycogène extrait par	Glycogène (en % de la quantité extraite par la potasse). 1er extrait.	2e extrait.	3e extrait.	Total.
Eau	52,5	3,5	–	56
Urée	78,5	13,3	5,3	97,1

Conclusion. — Le desmo-glycogène extrait par l'urée et purifié selon ([1]) est donc un polymère du glucose que l'on obtient aisément avec un bon rendement (97 %) à l'état de grande pureté. Il correspond au desmo-glycogène de Willstätter ([2]), à cette restriction près, que les trois lavages à l'acide trichloracétique, qui sont laborieux lorsqu'on traite des culots abondants, provoquent peut-être déjà la rupture des liaisons protéiniques et entraînent la fraction de desmo-glycogène la plus facile à libérer. Le calcul montre en effet que, dans les conditions dans lesquelles nous opérons, la troisième extraction trichloracétique ne devrait plus contenir que des traces de glycogène si celui-ci était simplement contenu dans le liquide que retient la purée tissulaire; or la figure montre que tel n'est pas le cas. On peut même se demander avec Willstätter si tout le glycogène, y compris celui de la première extraction n'est pas lié aux protéines, la différence portant sur la solidité de cette liaison. Il n'est pas inutile de rappeler à ce sujet que bien d'autres glycogènes-protéines ont été isolés, en particulier par Aubel ([5]) et que notre définition, comme celle de Willstatter, comporte une certaine part d'arbitraire. Il n'en reste pas moins vrai que le lyo-glycogène du premier extrait trichloracétique et le desmo-glycogène tel que nous l'avons isolé représentent des fractions parfaitement distinctes et définies. C'est sur elles que portera notre étude physiologique.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1367.
(2) *Hoppe Seyler's*, *Zeitschrft.*, *Physiol. Chem.*, **225**, 1934, p. 103.
(3) *J. Biol. Chem.*, 133, 1940, p. 292.
(4) J. A. RUSSEL et W. L. BLOOM, *Amer. J. Physiol.*, **183**, 1955, p. 345.
(5) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 777.

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Activité antituberculeuse expérimentale de certains thioamides isonicotiques substitués sur le noyau.* Note de Mme **FRANÇOISE GRUMBACH**, MM. **NOËL RIST**, **DAVID LIBERMANN**, **MAURICE MOYEUX**, Mme **SOPHIE CALS** et Mlle **SABINE CLAVEL**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Contrairement à ce qui se passe pour les dérivés α-alcoylés de l'isoniazide, les dérivés correspondants du thioamide isonicotique ont un pouvoir antituberculeux supérieur à celui du thioamide original. Ce pouvoir antituberculeux dépasse notablement, chez la Souris, celui de la streptomycine, et s'étend aux bacilles isoniazido-résistants.

Deux ans après la découverte des propriétés antituberculeuses de l'isoniazide, T. S. Gardner, E. Wenis et J. Lee (1) notaient l'activité du thioamide isonicotique (T. I.) sur la tuberculose de la Souris, révélant ainsi, à leur avis, une nouvelle classe de corps synthétiques antituberculeux.

Frappés par le décalage entre l'activité *in vivo* du T. I. et son activité *in vitro*, qu'ils considéraient d'ailleurs à tort comme nulle, R. I. Meltzer, A. D. Lewis et J. A. Kings (2) ont attribué cette activité *in vivo* à une modification métabolique dans l'organisme, ce qui les a conduits à préparer des thioamides isonicotiques mono et diméthylés sur l'azote extra-nucléaire. Ces dérivés n'ont pas été plus actifs que le T. I.

Récemment (3), nous avons mesuré l'activité du T. I. *in vitro* et nous avons chiffré son activité *in vivo*, qui s'est révélée être deux fois plus forte que celle de la streptomycine. Nous avons constaté, d'autre part, que le T. I. était aussi actif sur les souches résistantes à l'isoniazide, à la streptomycine ou au P. A. S. que sur les souches normales. Ces résultats nous ont incité à réaliser de nouvelles modifications de la molécule du T. I.

Dans le cas de l'isoniazide, le dérivé α-méthylé est aussi actif, mais pas plus, que l'isoniazide lui-même (4), (5), (6). Ayant préparé le T. I. α-méthylé, nous avons eu la surprise de constater qu'il était notablement plus actif que le T. I. non substitué, sans être plus toxique.

Dans ces conditions, nous avons décidé de continuer la série des T. I. α-substitués, malgré les résultats défavorables signalés pour la série des isoniazides substitués sur le noyau, autres que le dérivé α-méthylé (6).

Nous avons préparé aussi quelques dérivés du thioamide picolique à titre de comparaison.

Nous consignons nos résultats dans le tableau suivant :

Composé.	*In vitro* Concentration inhibitrice ($\mu g/cm^3$) Souche H 37 Rv.	*In vivo* Dose efficace (mg par souris et par jour) Souche H 37 Rv.
Thioamide isonicotique	20	1
Thioamide α-méthyl-isonicotique	2,5	0,5
Thioamide α-éthyl-isonicotique	0,6	0,25
Thioamide α-*n*-propyl-isonicotique	0,6	0,25
Thioamide α-isobutyl-isonicotique	2,5	0,5-1
Thioamide α-méthyl-α'-chloroisonicotique	>40	–
Dithioamide uvitonique (méthyl-6 dithioamide-2:4-pyridinique)	Ralentit à 40	–
Thioamide picolique	25	Inactif à 2 mg
Thioamide α-méthyl-picolique	>40	–
Thioamide β-éthyl-picolique	10	–
Streptomycine	1	2 (*)
Isoniazide	0,05	0,025
P. A. S.	0,25	20
Thiosemicarbazone (Tb1)	0,30	1

(*) Voie sous-cutanée.

TECHNIQUES. — *Essais in vitro.* — Dans 5 cm^3 de milieu liquide de Youmans, avec sérum, ensemencer 0,01 mg de la souche H 37 Rv. et noter au 6e jour les concentrations auxquelles n'apparaît aucune culture.

Essais in vivo. — Infecter des souris blanches, par voie veineuse, avec 0,05 mg de la même souche. Commencer le traitement, *per os*, le lendemain de l'inoculation, et le continuer jusqu'à ce que la moitié des témoins soient morts de tuberculose pulmonaire massive, c'est-à-dire pendant 20 à 25 jours. Sacrifier alors toutes les souris. La dose quotidienne efficace est celle qui évite l'apparition de toute lésion pulmonaire visible à l'œil nu, à part de très rares et très fines granulations à la limite de visibilité.

La concentration inhibitrice du thioamide α-éthyl-isonicotique varie de 0,6 à 2,5 $\mu g/cm^3$ selon les souches, les souches bovines étant parmi les moins sensibles. Ces variations de sensibilité se retrouvent, parallèlement, vis-à-vis du T. I. et de son dérivé α-méthylé.

Comme le T. I. lui-même, les thioamides isonicotiques substitués sont aussi actifs sur les souches résistantes à l'isoniazide, à la streptomycine ou au P.A.S. que sur les souches normales. Si l'on ensemence une souche normale dans un milieu contenant simultanément de l'isoniazide (0,30 $\mu g/cm^3$) et du T. I. (10 $\mu g/cm^3$), la présence de ce dernier empêche le développement des éléments résistants à l'isoniazide et réciproquement. On peut, par passages successifs en milieu contenant des thioamides isonicotiques, sélectionner des souches résistantes à ce groupe de composés.

Quant aux doses minima efficaces *in vivo* elles sont notablement plus faibles que celle de la streptomycine. Si l'on commence le traitement tardivement, douze jours après l'inoculation, les doses qui provoquent un arrêt manifeste de

l'évolution sont les suivantes : isoniazide 0,05 mg, thioamide α-éthylé ou α-propylé 0,25 mg, T. I. 2 mg, streptomycine 5 mg.

Comme l'isoniazide (7), (8), les thioamides isonicotiques actifs font disparaître l'acido-résistance du bacille tuberculeux, lorsqu'ils sont ajoutés à une culture en pleine croissance, et ils provoquent une bactéricidie très importante.

La toxicité aiguë du T. I. et de ses dérivés α-alcoylés étudiés ici (LD_{50} : 12,5-25 mg par souris) est plus faible que celle de l'isoniazide (LD_{50} : 3 mg par souris). Une dose quotidienne de 5 mg par souris, administrée *per os* pendant 20 jours, ne modifie pas la courbe de poids et ne provoque pas de lésions microscopiques hépatiques ni rénales. La toxicité chronique de ces produits est donc relativement faible puisque la dose tolérée est au moins vingt fois plus élevée que la dose efficace.

(1) *J. Org. Chem.*, **19**, 1954, p. 753.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 4062.

(3) D. Libermann, N. Rist et F. Grumbach, *IIIe Congrès Intern. de Biochimie, Bruxelles* 1955, p. 136 et *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(4) O. Efimovsky et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 648.

(5) S. Maruyama et H. Imamura, *Ann. Repts. Takeda Research Lab.*, **12**, 1953, p. 62.

(6) O. Isler, H. Gutmann, O. Straub, B. Fust, E. Böhni et A. Studer, *Helv. Chim. Act.*, **38**, 1955, p. 1033.

(7) N. Rist et F. Grumbahc, *Rev. de la Tuberc.*, **15**, 1952, p. 665.

(8) G. Middlebrook, *Amer. Rev. Tuberc.*, **65**, 1952, p. 765

PATHOLOGIE VÉTÉRINAIRE. — *Phénomènes de Reilly-Selye chez le Porc.* Note de MM. **Jean Verge**, **Pierre Goret** et **Alain Paraf**, transmise par M. Gaston Ramon.

Nous assistons actuellement en France au développement d'affections diverses chez le Porc (1); rares jusqu'à l'année dernière, elles sévissent avec une particulière fréquence depuis quelques mois, surtout chez le porcelet au sevrage. Ces troubles ont cependant été observés chez le jeune porc à la mamelle et chez l'adulte.

La maladie frappe les animaux d'un poids de 20 à 25 kg, le plus souvent dans les deux semaines qui suivent le sevrage. Dans une portée, la morbidité varie de 20 à 80 % de l'effectif; la guérison est exceptionnelle.

Du point de vue clinique, il s'agit de troubles variés dans leur expression symptomatique, évoluant en quelques heures, rarement en deux ou trois jours.

Dans les formes foudroyantes, l'animal est trouvé mort ou agonisant en hypothermie.

Dans les formes aiguës, la température rectale est supérieure de 1 à 2°,5 à la normale; le porcelet présente soit une gastro-entérite hémorragique, soit de l'œdème des paupières pouvant gagner la région de la tête et du cou, soit des signes nerveux caractérisés par de l'incoordination motrice suivie de parésie et de paralysie des membres postérieurs. Soulignons déjà que ces trois types de symptômes peuvent s'associer selon différentes modalités dont la plus habituelle est : gastro-entérite hémorragique et paralysie.

Du point de vue anatomo-pathologique, le tableau nécropsique se révèle aussi riche dans sa variété et permet de distinguer quatre groupes lésionnels :

1° gastro-entérite hémorragique ou simplement entérite congestive violente;

2° œdème de la paroi stomacale avec parfois infiltration œdémateuse des paupières et de la tête;

3° lésions exsudatives des séreuses, surtout au niveau du péricarde, le cœur étant alors noyé dans un liquide clair citrin parfois très abondant;

4° congestion et œdème des méninges et du cerveau.

Ces troubles, connus depuis déjà longtemps en Europe et aux États-Unis, étaient jusqu'ici considérés comme des entités morbides autonomes, sans lien entre elles. C'est ainsi que l'on reconnaissait :

a. une ou diverses gastro-entérites d'origine microbienne (bactérienne ou virusale);

b. la maladie des œdèmes, d'étiologie mal élucidée;

c. la péricardite, rapportée à un virus ou à une rickettsie;

d. l'encéphalite du porcelet, attribuée à l'action pathogène de certains agents.

A notre sens, il s'agit en réalité d'un syndrome unique pouvant se manifester ou s'extérioriser sous de multiples aspects. L'étiologie et la pathogénie en sont complexes, que nous pouvons résumer de la façon suivante : le *primum movens* serait réalisé par le changement brutal d'alimentation au moment du sevrage, entraînant une modification de la flore intestinale qui ne comporte plus qu'une espèce microbienne. La multiplication intense soit d'un virus, soit d'une bactérie, entraîne selon les cas une résorption de germe ou de toxine qui diffuse au niveau du système nerveux splanchnique pour provoquer à la fois des réactions neuro-végétatives de type Reilly ou des réactions hormonales de type Selye. Ces réactions exagérées et non spécifiques de l'organisme font apparaître alors les symptômes et les lésions que nous avons décrites.

Du point de vue épidémiologique, plaide en faveur de la non-spécificité de ce syndrome la simultanéité des signes cliniques et de leur évolution chez les différents malades d'une même portée.

Du point de vue histologique ([2]), soulignons la constance des lésions considérées comme caractéristiques, soit du syndrome d'irritation neuro-végétative de Reilly, soit du syndrome d'adaptation de Selye.

Au premier rattachons :

— les lésions rénales de congestion glomérulaire avec possible néphrite épithéliale des tubes contournés;

— les lésions nerveuses de nécrose, voire de dégénérescence vacuolaire du plexus myentérique d'Auerbach;

— les lésions hémorragiques gastriques et intestinales.

Au second appartiennent :

— les lésions des capsules surrénales;

— l'infiltration éosinophilique souvent intense des différents organes de l'économie;

— la congestion et parfois l'involution des ganglions mésentériques.

Du point de vue expérimental, la cortisone nous semble représenter l'agent thérapeutique spécifique. Nous l'avons utilisée par voie intramusculaire, à la dose quotidienne de 50 mg les deux premiers jours et de 25 mg les deux jours suivants.

Les essais poursuivis portent, à l'heure actuelle, sur 55 animaux traités dont 50 guérirent, alors que la mortalité oscille habituellement entre 80 à 90 % des sujets atteints.

Disons cependant que les échecs se rencontrent plus souvent lors de maladie des œdèmes que dans le cas de gastro-entérite hémorragique.

En conclusion, nous groupons sous la dénomination de syndrome de Reilly-Selye un ensemble d'affections rencontrées surtout chez le porcelet au sevrage, mais également chez le jeune à la mamelle et chez l'adulte. Ces troubles se caractérisent par une évolution rapide et des lésions particulières, marquées au niveau du tractus digestif et du système nerveux.

Les examens histologiques ont révélé la présence simultanée de modifications cellulaires identiques à celles rencontrées à la fois dans le syndrome d'irritation neuro-végétative et dans le syndrome d'adaptation.

La cortisone est le médicament spécifique qui a permis d'obtenir la guérison de 50 porcs sur 55 animaux malades ainsi traités.

([1]) J. Verge, P. Goret et A. Paraf, *Phénomènes de Reilly-Selye chez le Porc* (*Acad. Vétér.*, janvier 1956) (sous presse).

([2]) MM. les Professeurs Drieux et Tisseur de l'École Vétérinaire d'Alfort ont bien voulu réaliser pour nous de nombreux examens histologiques.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 20 février 1956.)

Note présentée le même jour, de M. *Michel Mortreuil* et Mme *Yvonne Khouvine*, Incorporations simultanées de ^{32}P et glucose-^{14}C dans l'acide ribonucléique du foie de Rat :

Page 1084, 5e ligne en remontant, *au lieu de* 95 %, *lire* 99,9 %.

(*Comptes rendus* du 12 mars 1956.)

Note présentée le même jour, de Mlle *Madeleine Friant*, Histogénèse d'un tissu corné :

Page 1526, 5e ligne en remontant, *au lieu de* desquamment, *lire* desquament.

Page 1527, 19e ligne, *au lieu ... de* ces organes, transitoires, précèdent l'éruption de dents rudimentaires; de plus..., *lire* ... ces organes précèdent l'éruption de dents rudimentaires, transitoires, puis les remplacent; de plus....



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 AVRIL 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Pierre Tardi**, élu Membre de la Section de Géographie et Navigation, le 12 mars 1956, en remplacement de M. *Emmanuel de Martonne*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques et physiques. M. le **Président** donne lecture du décret du 14 avril 1956, par lequel cette élection a été approuvée, il remet à M. Tardi la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** adresse ampliation du décret en date du 14 avril 1956, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Albert Vandel**, pour occuper, dans la Section des Membres non résidants, la place vacante par le décès de M. *Maurice Gignoux*.

Il est donné lecture de ce décret.

Notice nécrologique (*) *sur* Frédéric Riesz,
Correspondant pour la Section de Géométrie,

par M. **Gaston Julia**.

Frédéric Riesz est né à Györ (Hongrie), le 22 janvier 1880, il est mort à Budapest, le 28 février 1956. Après de brillantes études à l'École Polytechnique de Zürich et une Thèse à Budapest en 1902, il travaille quelque temps aux Universités de Göttingen et de Paris. Puis il devient successivement professeur aux Universités de Koloszvar, de Szeged, enfin de Budapest.

Élève et disciple d'Hilbert, F. Riesz a travaillé principalement dans ce domaine qui, partant de la théorie des équations intégrales et des systèmes linéaires à une infinité d'inconnues, s'est épanoui dans ce que

nous appelons aujourd'hui la théorie de *l'espace d'Hilbert.* C'est probablement son séjour à Göttingen qui l'a orienté dans cette voie, où ses amis E. Schmidt et H. Weyl s'illustrèrent comme lui.

Mais on peut penser aussi que son séjour à Paris, et ses relations notamment avec C. Jordan, É. Picard, É. Borel et H. Lebesgue, l'amenèrent à une nouvelle représentation de cet espace, celle que nous appelons la représentation fonctionnelle, à l'aide des fonctions sommables à carré sommable, par laquelle il introduit l'intégrale de Lebesgue au cœur de la question.

C'est ainsi que son premier Mémoire fondamental apporte une contribution essentielle à la théorie de l'espace d'Hilbert en établissant par un théorème aujourd'hui classique (théorème de Fischer-Riesz), la correspondance entre cette représentation et la représentation vectorielle. Il étudiera ensuite diverses généralisations de cet espace avec des fonctions de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable, dans lesquelles Banach trouvera plus tard les premiers exemples de ce qu'on appelle d'après lui les espaces de Banach.

Par son Mémoire fondamental, et par ceux qui suivirent, F. Riesz introduit dans la théorie des équations intégrales et de l'espace d'Hilbert les concepts nouveaux de la théorie des fonctions de variable réelle, mesure, et intégrale de Lebesgue, qui devaient s'y montrer admirablement adaptés. Dans la suite, F. Riesz reviendra souvent sur des expositions de plus en plus élémentaires de ces concepts en y apportant des idées nouvelles et une technique de plus en plus simple.

Parallèlement, il étudie les *systèmes linéaires à une infinité d'inconnues* et publie, dans la collection Borel, un livre fort intéressant qui met au point, à la date où il parut, cette attrayante théorie et certaines questions connexes comme le problème des moments.

Il se convainc bientôt de la possibilité d'une exposition *abstraite*, de la théorie des équations intégrales et de la théorie des opérateurs bornés de l'espace de Hilbert, et il fournit une théorie très suggestive du spectre des opérateurs hermitiens bornés. Lorsque, plus tard, von Neumann donne un exposé *axiomatique* de la théorie de l'espace d'Hilbert, puis étend la théorie du spectre aux opérateurs auto-adjoints non bornés, F. Riesz n'a aucune peine à reconnaître que son travail sur les opérateurs bornés s'étend, avec des modifications minimes, aux opérateurs non bornés et conduit à la théorie du spectre par une voie nouvelle et féconde, laquelle s'épanouira dans le *Calcul des opérateurs*, qui lui doit beaucoup, et dont il s'est occupé, soit seul, soit avec certains de ses élèves.

Il a donné enfin une nouvelle théorie du spectre qui éclaire profondément la structure des opérateurs auto-adjoints non bornés et il s'est

appliqué à nous rendre familiers certains théorèmes « *ergodiques* » de l'espace d'Hilbert.

Il faut aussi mentionner, en passant, certains problèmes de la théorie des fonctions de variable complexe, liés ou non à des questions d'extremum sur lesquels F. Riesz, seul ou avec son frère Marcel, a publié des résultats fort intéressants.

L'œuvre de F. Riesz, extrêmement importante et originale, se caractérise par une élégance indiscutable des méthodes et par une richesse d'idées, qui vont au-delà des résultats qu'il en a tirés. Elle s'étend sur un des domaines les plus actuels des Mathématiques. Notre Section de Géométrie proposa l'élection de F. Riesz au titre de correspondant, qui fut réalisée en juin 1948; cette élection fut une de ses grandes joies.

Dans ses dernières années, il publia, en collaboration avec son élève Bela Sz. Nagy, et avec l'appui de l'Académie des Sciences de Hongrie, des « *leçons d'analyse fonctionnelle* », aussitôt traduites en français, où il a résumé, aussi simplement que possible, sa riche expérience des domaines qu'il a étudiés. L'Université de Paris le fit Docteur *honoris causa*, et son pays lui décerna la plus haute récompense hongroise, le prix Kossuth.

Au privé, F. Riesz était d'une grande sociabilité et d'une grande bonté, n'excluant pas un fonds très solide d'humour, qui me paraît avoir fait le fond de son caractère très perspicace. Sa culture était vaste, et notre pays y occupait une large place.

Il vivra longtemps dans la pensée de ses nombreux amis et de ses disciples. L'Académie gardera son souvenir; elle s'incline devant sa mémoire et exprime à sa famille ses plus sincères condoléances.

(*) Séance du 23 avril 1956.

TOPOLOGIE CARTÉSIENNE. — *Les ensembles parfaits cartésiens totalement discontinus.* Note de M. Arnaud Denjoy.

Démonstration du théorème selon lequel on peut faire passer un arc simple de Jordan par tout ensemble de cette nature.

Dans ma Note du 11 juillet 1910 ([1]) j'énonçai ce théorème : *Tout ensemble parfait* P *totalement discontinu de l'espace* U_r *à* $r \geqq 2$ *dimensions, est situé sur un arc simple de Jordan.* J'indiquai comme principe de la démonstration l'inclusion de P dans un bloc initial, le fissurage de celui-ci le dissociant en plusieurs autres, la répétition sur ces derniers de la même opération, et ainsi indéfiniment. Les blocs dérivant d'un même partage étaient liés entre eux par des lignes brisées intérieures au bloc générateur.

Zoretti avait publié aux *Comptes rendus* la possibilité de faire passer un continu non dense par tout ensemble parfait totalement discontinu. La question de placer cet ensemble sur une courbe simple de Jordan devait se poser. F. Riesz avait cru en prouver la réalisation. Je n'avais pas remarqué, ou retenu, son affirmation, sa démonstration reposant sur ce postulat que « selon Baire », la projection d'un ensemble parfait totalement discontinu sur une droite quelconque est totalement discontinue. J'avais commencé, en réponse à de laborieuses constructions de Zoretti pour former un exemple (d'aire positive) contredisant cette dernière opinion, par définir un ensemble parfait plan, doublement périodique, de longueur finie dans le rectangle des périodes, coupant toute courbe d'un diamètre supérieur à certaine borne et dont la tangente varie de moins de $\pi/2$.

Mon raisonnement avait besoin d'être développé. Dans ma Notice de 1934 (*Articles et Mémoires*, II, p. 1027) j'indique de quelle manière j'exposais cette démonstration dans mes cours.

J'applique d'abord (continûment) P sur un ensemble parfait linéaire totalement discontinu p, d'extrémités $a=a^0$, $b=b^0$, situé sur un intervalle $\alpha^0\beta^0 (\alpha^0 < a < b < \beta^0)$. Mais *je me donne sur* P *l'ensemble dénombrable partout dense* M_n *qui s'appliquera sur l'ensemble des points de première espèce de* p, M_0 venant en a, M_1 en b.

L'application des contigus à p sur des arcs joignant les couples M_nM_m associés (correspondant aux extrémités d'un même contigu, est un autre problème dont la solution diffère pour $r=2$ et pour $r \geqq 3$). Elle est la plus simple dans le cas général.

I. P est dans un polyédre, précisément un cube $(-2^m+1 < x_i < 2^m-1)$ $(i=1, 2\ldots, r)$, de frontière Π_0.

Sur Π^0 on choisit deux points A^0, B^0 qui correspondront à α^0, β^0 (cela ne servira que pour $r=2$). *Nous pavons* U_r *de cubes* $\omega(\delta)=[p_i\delta \leqq x_i \leqq (p_i+1)\delta]$, δ étant 2^{-p}, et $p > -m$.

La région infinie $R(\delta)$ (contenant la frontière de Π^0) étrangère aux $\omega(\delta)$ joints à P, a sa frontière constituée par des polyédres $\Pi(\delta)$ dont chaque point est distant de P de moins de $\delta\sqrt{r}$; P étant totalement discontinu, les diamètres des $\Pi(\delta)$ tendent vers zéro avec δ.

Soit p_1 la première valeur de p pour laquelle M_0 et M_1 sont dans deux régions distinctes formées par le complémentaire de $R(\delta)$. Les frontières de deux des q régions du complémentaire de $R(\delta)$ peuvent avoir en commun un point, une arête, une face, etc. (jusqu'à l'ordre $n-2$, et même plusieurs éléments de même nature). Pour écarter les unes des autres ces q régions, et si l'ensemble $\eta(\delta)$ de ces éléments communs est à une distance de P supérieure à $\delta.2^{-k}\sqrt{r}$, nous ajoutons à $R(\delta)$ l'intérieur des domaines formés par les cubes $\omega(\delta.2^{-k-1})$ joints à $\eta(\delta)$. Dès lors $R(\delta)$, devenu $R'(\delta)$, a sa frontière formée de q polyèdres $\Pi^1(\delta)$ disjoints. Dans chacun de ces $\Pi^1(\delta)$, nous notons les deux points M_h^1 et M_j^1 de plus faibles indices $(h < j)$. [Sur la frontière de chaque $\Pi^1(\delta)$ nous marquons deux points A^1 et B^1, mais uniquement pour $r=2$].

De ab nous extrayons les $(q-1)$ plus grands contigus i_k^1, énumérés dans leur ordre de rencontre en allant de a vers $b (1 \leq k \leq q-1)$. Nous ajoutons $i_0^1 \equiv (\alpha^0, a^0)$ et $i_q^1 \equiv (b^0, \beta^0)$; i_{k-1}^1 et i_k^1 isolent le segment $\sigma_k^1 (1 \leq k \leq q)$ ou $a_k^1 b_k^1 (a_1^1 = a_0, b_q^1 = b^0)$. Nous englobons σ_k^1 dans un intervalle $\alpha_k^1 \beta_k^1$ ou u_k^1, α_k^1 étant dans i_{k-1}^1 et β_k^1 dans i_k^1, $\alpha_k^1 a_k^1$ étant le quart de i_{1-k}^1, et $b_k^1 \beta_k^1$ le quart de i_k^1; $\Pi_1^1(\delta)$ et $\Pi_q^1(\delta)$ seront respectivement les $\Pi^1(\delta)$ qui contiennent M_0 et M_1. Les indices $2, \ldots, q-1$ sont indifféremment attribués aux $(q-2)$ polyèdres $\Pi^1(\delta)$ restants; $\Pi_k^1(\delta)$ correspond globalement, à ce premier stade des opérations, à u_k^1; A_k^1, B_k^1, respectivement correspondent à α_k^1 et à β_k^1 (cela ne sera utilisé que pour $r=2$). La portion P_k^1 de P incluse dans $\Pi_k^1(\delta)$ correspond globalement à la portion p_k^1 de p située sur σ_k^1; $(M_h^1)_k$ et $(M_j^1)_k$ respectivement à a_k^1 et à b_k^1. Dans les opérations du second rang, chaque $\Pi_k^1(\delta) (\delta = \delta^1)$ joue le rôle qui était celui de Π^0; les points $(M_h^1)_k$, $(M_j^1)_k$ remplacent M_0, M_1; une nouvelle valeur δ_k^2 de δ remplace δ^1; à p est substituée la portion p_k^1; à a^0 et b^0 : a_k^1 et b_k^1; à α^0 et β^0 : α_k^1 et β_k^1 (mais seulement pour $r=2$). On recommence ainsi indéfiniment. On aboutit à une correspondance *continue* des points de P et de p, chacun à chacun, l'ensemble M_n s'appliquant sur l'ensemble des points de première espèce de p.

II. Il reste à faire correspondre aux intervalles contigus à p des arcs de Jordan disjoints.

II. 1. Pour $r=2$, dans la région S_0 intérieure à $\Pi^0(\delta)$ et extérieure à tous les $\Pi_k^1(\delta)$, nous pouvons joindre par des lignes brisées disjointes : A^0 à A_1^1, ce qui ne divise pas S_0; B_1^1 à A_2^1 (même observation), ..., B_{q-1}^1 à A_q^1 (id.), enfin B_q^1 à B^0. En faisant de même à l'intérieur de chaque $\Pi_k^1(\delta)$ et en répétant indéfiniment, on forme bien une courbe simple de Jordan joignant A^0 à B^0 et contenant P.

II. 2*a*. Pour $r > 2$, la construction est à certains égards encore plus simple.

Dans un plan, soit E un ensemble fermé totalement discontinu.

1° A, B étant deux points *étrangers* à E et ρ un rectangle $A_1 B_1 B_2 A_2$ ayant AB pour axe et de hauteur $A_1 AA_2 = B_1 BB_2$ aussi petite qu'on le veut, il est possible de joindre A à B par une ligne brisée $\lambda(A, B)$ disjointe de E, intérieure à ρ et de côtés dirigés soit suivant AB, soit perpendiculairement à AB.

En effet, formons un quadrillage $\omega(\delta)$ du plan, AB et AA_2 étant pris pour axes Ox, Oy. Dès que δ est assez petit, la région $R(\delta)$ relative à E est bornée par des polygones de diamètre inférieur au quart de la distance de E.AB au contour de ρ. Ceux de ces polygones dont la région finie contient un point de E.AB, ajoutés aux intervalles de AB qui leur sont extérieurs, permettent d'aller de A en B par une ligne λ du type demandé (et qui pourrait ne pas traverser AB).

2° A et B étant *tous deux sur* E (ou l'un au moins), joignons-les par deux arcs de cercle de rayon AB/ε (ε quelconque < 1), limitant un fuseau $\varphi(A, B, \varepsilon)$.

Je dis que l'on peut joindre A à B par une ligne L(A, B) disjointe de E (sauf par ses extrémités A, B) et située dans φ.

Sur AB nous pouvons placer une suite doublement infinie $A_i(-\infty < i < +\infty)$, étrangère à E, tendant vers A pour $i=-\infty$, vers B pour $i=+\infty$. En élevant des perpendiculaires à AB aux points A_i et les reliant parallèlement à AB, nous formons des rectangles ρ_i d'axes A_iA_{i+1} et inclus dans φ. Nous pouvons joindre A_iA_{i+1} par une ligne λ_i disjointe de E, incluse dans $\rho_i \subset \varphi$ et de côtés parallèles ou perpendiculaires à AB; $L = \Sigma\lambda_i$ vérifie les conditions posées.

II.2 *b*. Dans $U_r(r \geqq 3)$, soit P parfait totalement discontinu, correspondant à p parfait linéaire. Les intervalles contigus de p étant énumérés en $v_n=(e_n, d_n)$, C_n et D_n sur P sont homologues de c_n et d_n. La distance C_nD_n tend vers zéro quand n croît.

Dans un plan Q_1 contenant C_1D_1, $P.Q_1$ est un ensemble fermé discontinu. Nous joignons dans Q_1, C_1 et D_1 par une ligne brisée L_1 de côtés parallèles ou perpendiculaires au segment rectiligne C_1D_1, et située dans le fuseau $\varphi(C_1, D_1, \varepsilon_1)$; L_1 correspond au contigu v_1. Soit $P+L_1+\ldots+L_{n-1}=F_{n-1}$; F_{n-1} contient une collection dénombrable de segments rectilignes. Les plans Q passant par $C_n D_n$ et renfermant un de ces segments sont dénombrables. Soit Q_n passant par C_nD_n et ne contenant aucun segment de F_{n-1}; $Q.F_{n-1}$ est un ensemble fermé totalement discontinu. Dans Q_n nous joignons C_nD_n par L_n situé dans le fuseau $\varphi(C_n, D_n, \varepsilon_n)$ et qui correspondra au contigu v_n, etc. Si ε_n est borné, $P+\Sigma L_n$ est un arc simple de Jordan, homéomorphe au segment mineur *cd* contenant p.

(1) *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 138.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Sur la présence en Corse du* Juniperus thurifera *L.* Note (*) de M. **René de Litardière**.

La présence du *Juniperus thurifera* L. en Corse, dans la région d'Asco, est confirmée; elle constitue un fait géobotanique du plus haut intérêt. Des précisions d'ordre chorologique, écologique et systématique sont apportées par l'auteur. Il est possible que l'espèce croisse en Sardaigne, où elle a été signalée, mais une confusion avec le *J. phoenicea* L. peut être l'origine des indications qui ont été données.

Dans une publication très brève parue en 1952 (1) et intitulée : *Notes sur des herborisations en Corse et confirmation sur l'existence de quelques espèces rares*, G. Escarel mentionne avoir trouvé le *Juniperus thurifera* « à Asco et dans le massif du Traunato », en août 1937. Cette indication qui n'est suivie d'aucun commentaire a pu ainsi passer inaperçue. Cependant la présence encore insoupçonnée en Corse d'une espèce aussi notable que le Thurifère constituait un fait géobotanique du plus haut intérêt.

Étant donné l'absence de renseignements précis, il importait de connaître non seulement les localités exactes, mais encore les conditions stationnelles du Thurifère corse; il était nécessaire aussi de se procurer des échantillons pour étudier notamment les galbules et les graines, plusieurs races ayant été distinguées d'après les caractères de ces organes. M. T. Marchioni a bien voulu se charger d'effectuer ces recherches dans la région d'Asco, où, en fin septembre 1955, il a pu retrouver la plante, au Sud du village.

Le Thurifère se trouve par pieds isolés et rares sur les pentes de la rive droite du torrent de Pinnera; au dire des habitants (qui le nomment « sollio »), il est plus abondant et plus vigoureux vers les crêtes dominant la vallée à l'Est, crêtes qui culminent à 1663 m. Les pentes sont constituées de rocailles, ainsi que d'escarpements rocheux gneissiques ou granulitiques. Le Thurifère croît au milieu d'une garigue sèche et dans les fentes des rochers. Dans la garigue, vestige d'une forêt décimée, M. Marchioni a noté vers 900-1000 m d'altitude comme espèces compagnes, en particulier *Juniperus communis* L. ssp. *nana* (Willd.) Syme (rare), *Pinus Clusiana* Clem. var. *corsicana* (Loud.) Franco (rare), *Quercus Ilex* L. (rare), *Prunus spinosa* L., *Genista Lobelii* DC. (dominant), *Acer monspessulanum* L., *Euphorbia Characias* L., *Fraxinus Ornus* L. (rare), *Teucrium Marum* L. (abondant); la végétation herbacée était très difficile à identifier par suite d'un pâturage intensif et de la grande sécheresse qui a sévi durant l'été.

Les Thurifères (au nombre de 3) qu'a pu observer de près M. Marchioni sont de petits arbres mesurant environ 2 à 4 m de haut; leur tronc semblait avoir été atteint par le feu. En outre, au pied de l'un d'eux se trouvaient quelques jeunes plants. Le sujet le plus vigoureux portait des galbules, les uns verts, les autres d'un bleu noir; ces derniers (peut-être encore incomplètement mûrs) mesurent 8-9 mm de diamètre, avec graines de 4 mm de long (parfois 4,5) sur 4,5 mm de large (parfois 4). Les échantillons récoltés sont inséparables de ceux très nombreux que nous avons examinés provenant des Préalpes dauphinoises, de la Haute-Garonne et d'Espagne ([2]).

L'amplitude écologique du Thurifère paraît fort restreinte. Ainsi que l'a souligné en particulier Emberger ([3]), il exige un climat sec, lumineux, froid en hiver. Dans la région d'Asco, située dans la partie centrale de la Corse, en dehors de l'influence maritime, le Thurifère a pu trouver des conditions climatiques favorables à son maintien depuis l'ère tertiaire. Souhaitons que le « tempérament d'acier » de cet arbre vénérable lui permette de lutter encore longtemps contre les agents destructeurs qui le guettent, le feu, la hache, la dent des chèvres. La situation de certains sujets qui croissent dans des rochers d'accès difficile permet quelque espoir; la régénération s'avère possible, puisqu'il y a des semis.

Il importe de souligner que le Thurifère croît en Corse sur substratum

siliceux : gneiss et granulite dans la vallée de Pinnera, protogine dans le massif du Traunato. Si on le trouve uniquement sur les calcaires en France continentale et dans la majorité des stations espagnoles, c'est qu'il s'agit là d'une calcicolie purement thermique, comme celle que montre, par exemple, le Buis dans la partie boréale de son aire de dispersion. En Afrique du Nord, le Thurifère témoigne une indifférence édaphique complète.

Aux différents secteurs déjà connus (4) composant l'aire largement disjointe que le Thurifère possède dans les régions montagneuses situées autour du bassin occidental de la Méditerranée, il y a donc lieu d'adjoindre un secteur corse, extrêmement réduit. Ce dernier, nous l'avons vu, est en effet limité, tout au moins d'après nos connaissances actuelles, à la vallée de Pinnera, au Sud d'Asco, et, selon l'indication d'Escarel, au massif du Traunato, qui en est proche à l'Est.

La présence du Thurifère en Corse rend vraisemblable l'indication relative à la Sardaigne qui a été donnée par Grisebach (5); l'espèce est à rechercher dans la partie centrale de l'île. Mention a été faite par Gandoger (6) du *Juniperus thurifera* dans l'île de Tavolara et au mont Margarai (situé dans le Sud de la Sardaigne, au Nord-Est d'Iglesias). Toutefois nous pensons que ces indications proviennent d'une confusion avec le *J. phoenicea* L. (7), car le Thurifère possède des caractères écologiques qui l'excluent de territoires où l'influence maritime, qui lui est néfaste, se fait certainement sentir.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) *Bull. Soc. bot. France*, 99, 1952, p. 145.

(2) Les auteurs, se basant sur les caractères des galbules et des graines, ont cru pouvoir séparer de la plante espagnole (type de l'espèce) celle des Préalpes dauphinoises; cette dernière est connue sous le nom de var. *arborea* (Mut.) Breistr. (= var. *gallica* Coincy). L'étude approfondie que nous avons faite nous a montré que cette séparation est absolument impossible; la forme des graines, en particulier, qui est variable, ne peut être prise en considération. Offner (*Parf. mod.*, 15, 1922, p. 181) et Guinier (*C. R. Soc. Biol.*, 100, 1929, p. 1142) jugeaient d'ailleurs que la distinction variétale était peu justifiée.

Quant au Thurifère de l'Afrique du Nord, qui est considéré comme constituant une variété endémique (var. *africana* Maire), nous n'avons pu jusqu'ici nous faire une opinion ferme sur la valeur systématique exacte à lui attribuer. Il serait nécessaire de pouvoir étudier un matériel suffisamment abondant avec des galbules arrivés à complète maturité (cette dernière condition est importante).

(3) *Les arbres du Maroc*, p. 68-69.

(4) Secteur delphino-provençal, avec un avant-poste dans le Sud du massif des Bauges (Savoie); secteur espagnol qui atteint au Nord-Ouest les montagnes cantabriques dans la région de Riaño et qui déborde en un point sur le versant Nord des Pyrénées (montagne de Rie, près Saint-Béat); secteur algérien (limité à une partie très restreinte des Aurès); secteur marocain, où sont les peuplements les plus importants, couvrant au moins 50 000 ha. La présence de l'espèce au Portugal est des plus douteuses; tout porte à croire que les

indications qui ont été données doivent provenir de confusions avec le *Juniperus phoenicea* L.

(5) *Veget. Erde*, 1, 1872, p. 317; *Végét. Globe* (édit. Tchihatchef), 1, p. 434.

(6) *Cat. pl. Sardaigne*, 1917, p. 13.

(7) Béguinot et Vaccari, dans leur étude sur l'île de Tavolara (*Arch. bot.*, 3, 1927, p. 278), ne citent que le *J. phoenicea* L., espèce caractéristique des maquis sur granite. En ce qui concerne le mont Margarai, M. Martinoli a bien voulu nous faire savoir qu'il n'y a observé que les *J. phoenicea* L. et *Oxycedrus* L.

MM. **Gaston Julia**, **Arnaud Denjoy**, **René Garnier** sont désignés pour représenter l'Académie au *IVe Congrès autrichien des Mathématiciens* qui aura lieu à Vienne (Autriche) du 17 au 22 septembre 1956.

M. **André Danjon** présente à l'Académie les volumes suivants :

— Observatoire de Paris, Section d'Astrophysique, à Meudon, *Cartes Synoptiques de la Chromosphère solaire et Catalogue des Filaments de la couche supérieure :* Volume I, fasc. 10, *Relevés et statistiques de complément relatifs aux années* 1931 *à* 1944. Volume II, fasc. 1, *années* 1945-1946-1947.

— Comité international des Poids et Mesures. *Procès-Verbaux des Séances*. Deuxième série, tome XXIV. *Session de* 1954 (28 septembre-14 octobre) et *Sessions des Comités consultatifs, Définition du Mètre* (1953). *Thermométrie* (1954).

— *Le Spectre Solaire de* 2,8 *à* 23,7 *microns*. Première partie : *Atlas photométrique*. Mémoires de la Société royale des Sciences de Liège. Volume hors série, n° 1, 1956, par MM. M. Migeotte, L. Neven, J. Swensson.

M. **Armand de Gramont** fait hommage d'un fascicule de la *Revue France-Amérique*, contenant le discours prononcé par lui, à l'occasion du 250e anniversaire de la naissance de Benjamin Franklin.

M. **Jean-Louis Andrieux** adresse à l'Académie la *Thèse* de Mme Marie-Jeanne Barbier-Andrieux, *Sur la préparation par électrolyse ignée du germanium et de quelques-uns de ses alliages binaires avec les métaux de transition*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° La nature au Maroc. 1. *Flore des végétaux ligneux de la Mamora*, par A. Métro et Charles Sauvage.

2° *L'Historique de la création du Centre d'Études et de Recherches scientifiques de Biarritz, sa Genèse de* 1923 *à* 1934, par ANDRÉ GIRET.

3° Flore générale de Belgique. Publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Spermatophytes*. Volume II. Fasc. 2, par ANDRÉ LAWALRÉE.

4° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*. Série A, 211, 213, 214, 219.

5° *Symboles et Unités*, document publié par l'UNION INTERNATIONALE DE PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

6° RAYMOND FIASSON, *Notes sur les Parasites animaux du Haut-Apure* (*Venezuela*) suivies de *Cinq Chéloniens et deux Sauriens de la même région*.

7° *Essai de reforestation de la Pampa Vénézuélienne*, par RAYMOND FIASSON.

8° *Un nouveau volcan mexicain : le Paricutin*, par EZEQUIEL ORDOÑEZ.

9° *Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*, Moscou, *Journal néorganitcheskoï kimii*, tome I, fasc. 1, 1956

10° *Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*, Moscou, *Journal naoutchnoï í prikladnoï fotografii í kinematografii*, tome I, n° 1, 1956.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Ensembles ordonnés et leurs sous-ensembles bien ordonnés*. Note (*) de M. **GEORGES KUREPA**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On attache à chaque ensemble ordonné E l'arbre $\mathfrak{w}E$ des sous-ensembles de E, ceux-ci étant ordonnés par la relation $< i$ ou $< (i)$ où $A \leqq (i') B$ dit que A est une portion initiale de B. L'arbre $\mathfrak{w}E$ n'est pas transformable d'une façon strictement croissante en E (théorème 1).

Soit $E = (E; <)$ un ensemble ordonné (totalement ou non totalement). Désignons par γE le premier nombre ordinal qu'on ne peut pas plonger par similitude en E. On n'a donc pas $\gamma E \leqq tE$, tE désignant le type d'ordre de E.

Soit $\mathfrak{w}E$ la famille des sous-ensembles bien ordonnés de E; soit $\sigma E = \{x \mid x \in \mathfrak{w}E,\ x \neq v,\ x$ borné du côté droit$\}$. Soit (A, B) une paire ordonnée d'ensembles ordonnés A, B.

Nous désignerons par $\uparrow(A, B)$ la famille des transformations uniformes strictement croissantes de A en B. Par conséquent, si $f \in \uparrow(A, B)$, alors $f(a) \in B$ pour chaque $a \in A$ et la relation $a < a'$ dans A entraîne $f(a) < f(a')$ dans B. L'ensemble vide sera désigné par v (1).

Q étant l'ensemble ordonné des nombres rationnels, nous nous sommes demandé si $\uparrow(\mathfrak{w}Q, Q) = v$ ou $\neq v$ et si $\uparrow(\sigma Q, Q) = v$ ou $\neq v$. Nous avons prouvé que c'est le signe $=$ qui y a lieu. Il en est encore ainsi en y remplaçant Q par l'ensemble ordonné R des nombres réels (2).

THÉORÈME 1. — *$\uparrow(\mathfrak{w}E, E) = v$ pour chaque ensemble ordonné* E (*l'ordre de* E *étant total ou partiel*).

Supposons par contre que $f \in \uparrow(\omega E, E)$. Soit $e_0 = (\nu)$, $e_1 = fe_0$. Définissons, pour chaque $0 < \alpha < \gamma E$, l'ensemble e_α comme $e_{\alpha-1} \cup fe_{\alpha-1}$ ou $\bigcup e_{\alpha_0}$, suivant que $\alpha - 1$ existe ou n'existe pas ; α_0 y parcourt l'ensemble $I(\alpha)$ des ordinaux $< \alpha$. Par récurrence, on prouve sans peine que $e_\alpha \in \omega E$ et $\gamma e_\alpha = \alpha$. On en déduirait également l'ensemble $e_{\gamma E} \in \omega E$ et $\gamma E \leq tE$ ce qui est absurde.

E étant ordonné (totalement ou non), soit AS la borne inférieure des cardinaux des familles F des antichaînes de S, l'union des $X \in F$ étant E.

THÉORÈME 2. — *Si* $AE \leq \aleph_\sigma$, *alors* $\uparrow(E, \eta_\sigma) \neq \nu$, $\aleph_\sigma$ *étant régulier* (pour $\sigma = 0$, *voir* notre article dans *Rev. Cie Lima*, n° 434, año 42 (1940), p. 837, th. 1).

THÉORÈME 3. — *Soit* $\sigma_k Q$ *l'extension de l'ordre partiel* $[\sigma\eta_0 ; <(i)]$ *obtenue en ordonnant alphabétiquement les éléments de* σQ *non comparables par la relation* $<(i)$. $\sigma_k Q$ *est une chaîne ordonnée dont l'espace ordonné est de première catégorie. Il n'y a aucune famille dénombrable d'antichaînes de* $[\sigma Q, <(i)]$ *dont la réunion épuiserait* σQ.

Un théorème analogue subsiste en y remplaçant Q par l'ensemble R des nombres réels.

Démonstrations, extensions, etc... paraîtront dans une autre publication.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) C'est que le chiffre 0 est réservé pour d'autres buts ; d'autre part, il nous paraît peu naturel de désigner l'ensemble vide par $\varnothing$; plutôt, il serait préférable que $\varnothing$ désigne un ensemble $\neq \nu$.

(2) *Voir Bulletin international Acad. Sc. Zagreb*, 12, 1954, p. 35-42 ; *Bull. Sc. Yougoslave*, 2, 1954, p. 9. M. S. Ginsburg a bien voulu me communiquer une autre démonstration de la même proposition.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la primarité des nombres de Fermat.*

Note de M. **JEAN LARRAS**, présentée par M. Émile-G. Barrillon.

1. On sait que tout diviseur premier p du m-ième nombre de Fermat $F_m = 2^{2^m} + 1$ est de la forme $K.2^{m+1} + 1$, s'il en existe.

Nous allons montrer que K est obligatoirement pair, et qu'on peut réduire par suite les calculs de moitié dans les méthodes actuelles de recherche de la primarité des nombres de Fermat.

$2^{p-1/K} - 1 = (2^{p-1/2K} - 1)(2^{p-1/2K} + 1)$ est égal à $(2^{p-1/2K} - 1) \times F_m$ puisque $(p-1)/2K$ est égal à $[(K.2^{m+1} + 1) - 1]/2K = 2^m$. Or F_m est divisible par p. Donc $2^{p-1/K} - 1$ est divisible par p et l'entier 2 est un résidu K-ième de p.

Mais l'entier 2 est également un résidu quadratique (résidu deuxième) de p puisque $p = K.2^{m+1} + 1$ est de la forme $8n + 1$.

L'entier 2 ne serait donc pas un résidu K-ième mais un résidu $2 \times K = 2K$-ième de p si K n'était pas pair.

Mais $2^{p-1/2K} - 1 = F_m - 2$ serait alors divisible par p et $(F_m - 2) - F_m = -2$ le serait également bien que p soit visiblement supérieur à 2.

Donc K ne peut être que pair et la proposition annoncée se trouve établie.

Toutes les valeurs actuellement connues de K sont d'ailleurs effectivement paires : $K = 10$ et $K = 104\,694$ pour $m = 5$; $K = 2\,142$ et $525\,628\,291\,490$ pour $m = 6$; $K = 2\,368$ pour $m = 9$; $K = 78$ et 238 pour $m = 11$; $K = 14{,}3\,176$ et $7\,784$ pour $m = 12$, etc.

2. On peut accélérer encore la recherche de la primarité des nombres de Fermat par des remarques plus particulières à chacun d'eux.

C'est ainsi que tout diviseur premier p du 14ᵉ nombre de Fermat divise également $(p-1)^{1024} - 1 + F_{14}$, puisque c'est un multiple de p plus $(-1)^{1024} - 1 = 0$. Or F_{14} est égal à $2^{16384} + 1$ et p est de la forme $65\,536\,K + 1$ en vertu de ce qui précède. Donc p fait partie des diviseurs de :

$$(p - 1)^{1024} - 1 + F_{14} = (K^{1024} + 1) \cdot 2^{16324}$$

et tout diviseur premier du 14ᵉ nombre de Fermat est un entier premier de la forme $65\,536\,K + 1$, avec K tel que $K^{1024} + 1$ soit divisible par $65\,536\,K + 1$.

Cette remarque accélère considérablement les calculs, mais il n'existe pas d'entier premier plus petit que $(65\,536 \times 2\,000) + 1 = 131\,072\,001$ qui satisfasse la condition énoncée.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les théorèmes de Duffin-Schaeffer.*

Note (*) de M. **Paul Malliavin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Détermination du comportement asymptotique d'une fonction de type exponentiel à partir de son comportement sur un ensemble d'unicité. Réciproque des estimations obtenues.

Étant donné une fonction $f(z)$, méromorphe dans $x > 0$ $(z = x + iy)$, de type exponentiel borné, quelle estimation asymptotique de cette fonction peut-on obtenir à partir de l'hypothèse qu'elle est bornée sur une suite de nombres réels. Le théorème de V. Bernstein Pólya donne une estimation à $o(x)$ de $\log|f(x)|$ alors que le théorème de Duffin-Schaeffer-Cartwright donne une estimation à $O(1)$. Boas, dans son récent livre [1], proposait le programme suivant : obtenir des évaluations asymptotiques intermédiaires entre ces deux ordres, établir les réciproques qui permettent de discuter la précision des évaluations données ainsi que d'ailleurs celles des évaluations classiques de V. Bernstein et Duffin-Schaeffer. Le travail dont les principaux résultats sont résumés ci-dessous a été entrepris pour répondre à ce programme. Les preuves des résultats énoncés sont trop longues pour être exposées dans le cadre de cette Note, elles seront publiées dans un autre périodique [2].

1. *Notations.* — Soit Λ_2 une suite de nombres complexes dans $x > 0 (z = x + iy)$ satisfaisant à $\lambda_2(r) = O(\log r)$ où $\lambda_2(r) = 2 \sum_{|\lambda| < R} R_e(1/\lambda)$, et à $|\lambda - \lambda'| > h > 0$, $\lambda, \lambda' \in \Lambda_2$, $\lambda \neq \lambda'$.

Soit $f(z)$ une fonction méromorphe dans $x > 0$ telle que

$$f^{-1}(\infty) \subset \Lambda_2, \qquad \log|f(iy)| = O(y).$$

Alors on a

$$\log|f(z)| = U_g(z) + Cx + O(1) \qquad (x > 1) \tag{1.1}$$

où

$$g(z, \zeta) = \log\left(1 - \frac{z}{\zeta}\right) - \log\left(1 + \frac{z}{\zeta}\right) + \frac{z}{\zeta} + \frac{z}{\zeta},$$

$U_g(z)$ désigne le potentiel par rapport à la fonction g d'une simple couche portée par l'ensemble des zéros et les pôles de $f(z)$ et d'une double couche portée par $x = 0$. En effectuant un balayage de ces masses sur Ox on obtient qu'il existe une mesure $\mu_f(t)$ telle que

$$\log|f(x)| = \int_0^{+\infty} g(x, t)\, t\, d\mu_f(t) + Cx + O(1) \qquad (x > 1). \tag{1.2}$$

On a l'expression suivante de la mesure balayée

$$t\, d\mu_f(t) = \sum_\theta dn_\theta \star A_\theta + C \star B, \tag{1.3}$$

où l'on a désigné par $\star$ le produit de composition associé au groupe des homothéties positives, par $n_\theta(t)$ le nombre de pôles et de zéros de $f(z)$ situés sur le segment $0 < |z| < t$, $\arg z = \theta$, par $C = [\log f(iy) f(-iy)/y]\, dy$ et où enfin les noyaux A_θ et B sont indépendants de f et ont les expressions

$$A_\theta = \frac{2u^2 \sin 2\theta}{u^4 - 2u^2 \cos 2\theta + 1} \frac{du}{u}, \qquad B = \frac{-2}{\pi} \frac{u^2}{(1 + u^2)^2} \frac{du}{u}. \tag{1.4}$$

Si l'on se donne une majoration de la croissance de $f(z)$ sur l'axe imaginaire et une majoration du nombre de ses pôles il résulte de (1.3) et de (1.4) que de telles hypothèses entraîneront une minoration de la mesure $d\mu_f$. De manière générale, étant donné une mesure ν négative portée par $(0, +\infty)$ et une suite $M_n (M_n \geq 1)$, nous poserons le problème de Duffin-Schaeffer pour les classes $\mathcal{H}(\nu, M_n)$ définies de la manière suivante : $f \in \mathcal{H}(\nu, M_n)$ si et seulement si $d\mu_f > d\nu$ ([3]) et

$$\int_0^{+\infty} g(n + iy, t)\, d\mu_f(t) < \log M_n + O(n) \qquad (y > 1).$$

Nous considérerons une suite Λ de nombres réels vérifiant

$$|\lambda - \lambda'| > h > 0, \qquad \lambda \neq \lambda', \qquad \lambda, \lambda' \in \Lambda,$$

posons

$$\lambda(x) = 2\sum \frac{1}{\lambda}, \quad \lambda < x, \quad \lambda \in \Lambda; \qquad k(x) = \lambda(x) + \nu(x),$$

$$k.(x) = \inf_{x' > x} k(x'), \qquad \delta(x) = k(x) - k.(x).$$

Pour que l'on puisse obtenir des résultats pour le comportement asymptotique de $f \in \mathcal{H}(\nu, M_n)$ à partir de ses valeurs sur Λ il faut évidemment que Λ soit un ensemble d'unicité pour cette classe. On sait que ([4]), dans les hypothèses où nous nous placerons $\delta(x) < B < +\infty$ qu'une condition nécessaire et suffisante d'unicité est

$$(1.5) \quad \int^{+\infty} M(k(r) - a)\frac{dr}{r^2} = +\infty \quad \text{pour tout } a > 0 \qquad \text{où} \quad M(\sigma) = \sup_n (n\sigma - \log M_n).$$

Étant donnée une fonction $q(x)$ concave croissante positive, nous dirons que la proposition $P(\nu, M_n, \Lambda, O(q(x)))$ vaut si les hypothèses $f \in \mathcal{H}(\nu, M_n)$, (1.5) satisfait, entraînent

$$(1.6) \quad \overline{\lim} \frac{\log f(x)}{q(x)} \leqq \overline{\lim} \frac{\log f(\lambda)}{q(\lambda)} + B, \qquad x > 0, \qquad x \in \bigcap_{\lambda \in \Lambda_2} \left\{ |z - \lambda| > \frac{h}{4} \right\},$$

B étant une constante indépendante de f déterminé par ν, M_n, Λ, $q(x)$; Λ_2 désignant l'ensemble des pôles de $f(z)$. Nous dirons que $\mathcal{H}(\nu, M_n, \Lambda, o(q(x)))$ vaut si dans (1.6) on peut prendre $B = 0$. On posera enfin

$$\varphi_q(a) = \liminf_{t=\infty} \frac{\lambda(t + aq(t)) - \lambda(t)}{2aq(t)}, \qquad D_q^\star(\Lambda) = \lim_{a=\infty} \varphi_q(a), \qquad D_q(\Lambda) = \lim_{a=0} \varphi_q(a).$$

2. *Énoncé des résultats :*

(2.1) $P(\nu, M_n, \Lambda, O(x))$ *vaut si et seulement si* $\limsup \delta(x) < +\infty$.

(2.2) $P(\nu, M_n, \Lambda, o(x))$ *vaut si et seulement si* $\lim \delta(x) = 0$.

(2.3) *L'hypothèse* $\delta(x) = O(q(x))$ *entraîne* $P(\nu, M_n, \Lambda, O(q_1(x))$ *si et seulement si* $q(x)\log[x/q(x)] = O(q_1(x))$.

(2.4) $P(-\eta \log t, M_n, \Lambda, O(q(x)))$ *vaut pour tout* $\eta < 1$ *si et seulement si* $D_q^\star(\Lambda) \geqq 1$.

(2.5) $P(-\eta \log t, M_n, \Lambda, o(q(x)))$ *vaut pour tout* $\eta < 1$ *si et seulement si* $D_q(\Lambda) \geqq 1$.

3. *Discussion.* — Un résultat de Fuchs ([5]) est équivalent à (2.2) dans le cas particulier $P(-\log t, 1, \Lambda, o(x))$. Les résultats du Mémoire que R. P. Boas ([6]) vient de publier peuvent être obtenus comme des cas particuliers de (2.3). Enfin (2.4) et (2.5) donnent en particulier une solution complète du problème classique de V. Bernstein-Cartwright tel qu'il était proposé par exemple par Boas dans son livre et dans ([7]). Explicitons ceci par exemple pour (2.5) on obtient

Soit $f(z)$ *une fonction holomorphe de type exponentiel dans* $x > 0$ *véri-*

fiant $\overline{\lim}\log|f(iy)|/|y|<\pi$, *alors une condition nécessaire et suffisante pour que ces hypothèses entraînent* $\overline{\lim}\log f(x)/q(x)=\overline{\lim}\log f(\lambda)/q(\lambda)$ *est que* $D_q(\Lambda)\geqq 1$.

Cet énoncé contient pour $q(x)=x$ le théorème de Bernstein et sa réciproque et l'énoncé associé de la même manière à (2.4) contient pour $q(x)=1$ le théorème de Duffin Schaeffer et sa réciproque.

Les preuves de tous ces énoncés sont fondées sur l'évaluation d'intégrales du type de (1.2) qui permettent à la fois de construire des fonctions poids pour des séries d'interpolation et des exemples contraires qui établissent les réciproques. Dans l'évaluation des intégrales du type (1.2) on peut utiliser, entre autres, les méthodes taubériennes de Wiener.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) *Entire Functions*, New-York, 1954, chap. X.

(2) Peut-être aux *Transactions of the American Mathematical Society*.

(3) L'inégalité $d\mu_f > d\nu$ est écrite au sens de la théorie des mesures, c'est-à-dire qu'elle est équivalente à l'inégalité $\int\varphi(t)d\mu_f(t)>\int\varphi(t)\,d\nu(t)$ quelle que soit la fonction $\varphi(t)$ continue, positive ou nulle.

(4) *Acta Math.*, **93**, p. 184.

(5) W. J. H. Fuchs, *Proc. Math. Soc.*, Edinburg, **9**, 1954, p. 53-70.

(6) R. P. Boas, *Journal d'Analyses mathématiques*, Jérusalem, **4**, p. 1-25. Ce périodique vient d'arriver à Paris et le travail ci-dessus a été fait indépendamment de ce Mémoire.

(7) R. P. Boas, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **38**, 1953, p. 502-504.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur quelques notions de monotonie concernant les fonctions réelles de deux variables réelles.* Note de M. **Solomon Marcus**, présentée par M. Paul Montel.

A l'aide des propriétés des ensembles de niveau et de leurs composantes, on caractérise certains types de monotonie pour les fonctions réelles de deux variables réelles.

Toutes les fonctions considérées dans cette Note sont définies et continues dans un carré $\mathcal{J}$.

1. On nomme *ensemble de niveau* (brièvement : *niveau*) E_t d'une fonction $F(\eta)$, l'ensemble des points $\xi\in\mathcal{J}$, tels que $F(\xi)=t$ (1).

Le terme *composante* K *de l'ensemble de niveau* E_t (brièvement : *composante de niveau*), est utilisé dans l'acception de « composante de connexion » de l'ensemble E_t.

Une composante de niveau K est *régulière*, si elle sépare $\mathcal{J}$ en deux domaines.

Soit K, une composante du niveau E_t qui ne sépare pas $\mathcal{J}$. S'il existe un continu L qui rencontre K, mais ne rencontre pas E_t-K et si L n'est pas complètement contenu dans K, alors K est une *composante de demi-extremum*. Si

$F(\eta) \geqq t$ pour $\eta \in L$, K est une *composante de demi-minimum*. Si $F(\eta) \leqq t$ pour $\eta \in L$, K est une *composante de demi-maximum*.

Soit ξ un point fixe de $\mathcal{J}$ et K, une composante régulière qui ne contient pas ξ. Soient $\mathcal{J}_1$ et $\mathcal{J}_2$ les domaines en lesquels K sépare $\mathcal{J}$. Supposons que $\xi \in \mathcal{J}_1$. On nomme *caractéristique intérieure* K^* de K, l'ensemble fermé $K^* = \mathcal{J}_1 \cup K$. On nomme *caractéristique extérieure* K^{**} *de* K, *l'ensemble fermé* $K^{**} = \mathcal{J}_2 \cup K$.

Soit E_t le niveau qui contient K. Considérons les fonctions

$$F^*(\eta) = \begin{cases} F(\eta) & (\eta \in \mathcal{J}_2), \\ t & (\eta \in K^*) \end{cases}, \qquad F^{**}(t) = \begin{cases} F(\eta) & (\eta \in \mathcal{J}_1); \\ t & (\eta \in K^{**}) \end{cases}$$

K^* et K^{**} sont les composantes du niveau E_t pour $F^*(\eta)$, resp., $F^{**}(\eta)$. Si la caractéristique intérieure K^* (relative au point ξ) d'une composante régulière K est de demi-minimum (resp. de demi-maximum) pour $F^*(\eta)$ et la caractéristique extérieure K^{**} est de demi-maximum (resp. de demi-minimum) pour $F^{**}(\eta)$, on dit que K est une *composante de croissance* (resp. de *décroissance*), par rapport au point ξ, pour $F(\eta)$.

Une fonction $F(\eta)$ est *monotone croissante ou monotone* $\overline{C}$ (resp. *décroissante* ou *monotone* $\underline{C}$), par rapport au point ξ, si chaque composante de niveau, régulière, qui ne contient pas ξ, est une composante de croissance (resp. de décroissance) par rapport à ξ. Une fonction monotone $\overline{C}$ et monotone $\underline{C}$ à la fois est *monotone* C.

On dit qu'un point η est *plus proche* de ξ que le point ζ, si la composante de η sépare ξ de ζ. Il est possible que deux points η et ζ soient non comparables du point de vue de leur proximité au point ξ.

2. On a

Théorème 1. — *Si une fonction* $F(\eta)$ *est monotone* $\overline{C}$ (*resp.* $\underline{C}$) *par rapport à un point* ξ, *alors*

a. ξ *appartient au niveau minimum* E_m (*resp. au niveau maximum* E_M) *de* $F(\eta)$;

b. quel que soit le point $\zeta \in E_m$ (*resp.* $\zeta' \in E_M$), $F(\eta)$ *est monotone* $\overline{C}$ (*resp.* $\underline{C}$) *par rapport à* ζ (*resp.* ζ').

Remarque. — Ce théorème montre que le caractère relatif de la monotonie $\overline{C}$ ou $\underline{C}$ n'est qu'apparent. On peut donc supprimer les mots « par rapport au point ξ ».

Théorème 2. — *Les notions suivantes sont équivalentes :*

α. *fonction monotone,* $\overline{C}$ (*resp.* $\underline{C}$), *telle que le niveau maximum* (*resp. minimum*) *ne rencontre aucune caractéristique intérieure* (*resp. extérieure*) *d'une composante régulière ;*

β. *fonction dont tout niveau est connexe :*

γ. *fonction monotone* C ;

δ. *fonction monotone* $\overline{C}$ (*resp.* $\underline{C}$), *telle que deux points arbitraires de* $\mathcal{J}$ *sont*

comparables du point de vue de leur proximité au niveau minimum (resp. maximum) ;

ε. *fonction monotone* $\overline{\mathrm{C}}$ (*ou* $\underline{\mathrm{C}}$) *qui jouit de la propriété que l'ensemble des valeurs t', telles que le niveau* $\mathrm{E}_{t'}$ *soit connexe, est dense dans l'intervalle* $[m, \mathrm{M}]$ *des bornes de la fonction ;*

φ. *fonction telle que l'image inverse de tout ensemble connexe est aussi connexe.*

Une fonction $\mathrm{F}(\eta)$ est *supérieurement* (resp. *inférieurement*) *monotone au sens de Lebesgue* (*monotone* $\overline{\mathfrak{L}}$, respr., *monotone* $\underline{\mathfrak{L}}$) si, dans tout domaine, elle atteint sa borne supérieure (resp. inférieure) sur la frontière. Une fonction monotone $\underline{\mathfrak{L}}$ et monotone $\overline{\mathfrak{L}}$ à la fois est *monotone* $\mathfrak{L}$.

Théorème 3. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction soit monotone* $\mathfrak{L}$ *est que toute composante qui sépare* $\mathfrak{J}$, *rencontre la frontière de* $\mathfrak{J}$ *ou qu'aucune composante qui sépare* $\mathfrak{J}$, *ne sépare pas le plan.*

Nous dirons qu'une fonction jouit, dans $\mathfrak{J}$, de la *monotonie intérieure* si chaque niveau qui ne rencontre pas $\mathrm{Fr}.\mathfrak{J}$ (la frontière de $\mathfrak{J}$) est connexe.

Théorème 4. — *Une fonction monotone* $\overline{\mathfrak{L}}$ *et monotone* $\overline{\mathrm{C}}$ (*ou monotone* $\underline{\mathfrak{L}}$ *et monotone* $\underline{\mathrm{C}}$) *jouit de la monotonie intérieure.*

Remarque. — Ce théorème n'est pas vrai pour les fonctions réelles d'une seule variable réelle.

Théorème 5. — *Soit une fonction jouissant des propriétés suivantes : elle est monotone* $\overline{\mathrm{C}}$; *elle est monotone* $\overline{\mathfrak{L}}$; *elle admet des dérivées partielles du premier ordre;* $\mathrm{E}_m \cap \mathrm{Fr}.\mathfrak{J} = 0$. *Dans ces conditions, il existe un nombre* $\tau (m < \tau \leq \mathrm{M})$ *jouissant des propriétés suivantes :* E_τ *est une courbe de Jordan fermée* Γ; $\bigcup_{t \leq \tau} \mathrm{E}_t = \Gamma^*$ (*la caractéristique intérieure de* Γ); $\mathrm{Fr}.\left(\bigcup_{t \leq \tau} \mathrm{E}_t\right) = \Gamma$.

Nous dirons qu'une fonction $f(x, y)$ *est monotone* $\mathfrak{F}$, si les expressions $f(x+\Delta x, y) - f(x, y)$ et $f(x, y+\Delta y) - f(x, y)$ évitent chacune un certain signe, pour $\Delta x > 0$, $\Delta y > 0$.

Théorème 6. — *Tout niveau d'une fonction* $f(x, y)$, *monotone* $\mathfrak{F}$, *est connexe. Toute composante de niveau d'une fonction monotone* $\mathfrak{F}$ *est localement connexe.*

(1) A. S. Kronrod, *Uspekhi Matematicheski Nauk*, 5, n° 1 (35), 1950, p. 24-134.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la notion du transfini.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Discussion sur les nombres ordinaux et transfinis au point de vue de H. Lebesgue et son application à quelques problèmes dans une analyse relative.

1. En posant $\theta(n) = 2^{-p}(2q+1)$ pour un nombre naturel $n = 2^p(2q+1)$, désignons par Q l'ensemble de toutes les valeurs de $\theta(n)$. Il est dénombrable

nommablement $(E, \mathfrak{R})$ et isomorphe à $\mathfrak{R}$. Soient $E_k (k = 1, 2)$ deux ensembles de Q. Supposons qu'il existe une fonction $f(q)$ nommable $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou bien $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, définie sur E_1 et qui remplit les conditions : 1° $f(E_1) = E_2$ et 2° $q_1 < q_2$ entraîne $f(q_1) < f(q_2)$. On dit alors que les $E_k (k = 1, 2)$ sont *isomorphes nommablement* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou bien $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. On a dès lors les deux lemmes fondamentaux à notre considération.

Lemme 1. — *Soient* E_1 *et* E_2 *deux ensembles nommables* (S, k_0, k) *ou bien* $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *de* Q. *Pour qu'ils soient isomorphes nommablement* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *ou bien* $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, *il faut et il suffit qu'ils soient isomorphes au sens de G. Cantor.*

Lemme 2. — *Pour qu'un ensemble* E *nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *de* Q *soit bien ordonné suivant son ordre naturel, il faut et il suffit qu'il y ait un point p de* $\mathfrak{k}_0$ *tel que* $E \cap (p - n^{-1}, p) \neq 0$ *pour tout nombre naturel n.*

2. Étant donné un sous-ensemble A de Q, désignons par $\tau(A)$ le *type* de A par rapport à l'ordre naturel de Q, et dirons que $\tau(A)$ est *nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou bien $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ suivant que A est nommable $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou bien $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. D'après la définition on a le

Théorème 1. — *Si* α *et* β *sont les nombres ordinaux et nommables* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, $\alpha + \beta$ *et* $\alpha\beta$ *sont aussi nommables* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *et tout nombre ordinal plus petit que* α *est aussi nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

3. Étant donné un sous-ensemble E de $\mathfrak{k} \oplus Q$ et F de $\mathfrak{k}$, désignons par $\mathcal{O}(F, E)$ l'ensemble de tous les types $\tau(E^{(f)}) (f \in F)$, où $E^{(f)}$ désigne l'ensemble de tous les points q de Q tels que $q \oplus f \in E$ et dirons que $\mathcal{O}(F, E)$ est *nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou bien $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ suivant que $E \cap F \oplus Q$ est nommable $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou bien $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

Théorème 2. — *Désignons par* $\Gamma_{\mathfrak{k}}$ *l'ensemble de tous les points* $< u, q_n >$ *de* $\mathfrak{k} \oplus Q$ *tels qu'on ait* $q_n - 1 < 2^n u < q_n$. *On a dès lors* $\mathcal{O}(\mathfrak{k}, \Gamma_{\mathfrak{k}}) \supseteq \mathcal{O}(F, E)$.

Remarque. — $\Gamma_{\mathfrak{k}}$ est appelé le *crible de Lebesgue* par rapport à $\mathfrak{k}$.

Théorème 3. — *Pour deux ensembles* A *et* B *de types et qui sont nommables* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, $A \cup B$ et $A \cap B$ *sont aussi nommables* $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

Or, étant donné $\mathcal{O}(F, E)$, désignons par $\underset{f \in F}{\text{borne sup}} (\tau(E^{(f)}))$ la borne supérieure de $\tau(E^{(f)}) (f \in F)$. Posons de plus $\Omega(\mathfrak{k}) = \underset{u \in \mathfrak{k}}{\text{borne sup}} (\tau(\Gamma_{\mathfrak{k}}^{(u)}))$, et $\Omega_P = \Omega(\mathfrak{K})$. Alors, on a $\Omega(\mathfrak{L}) = \Omega$ et $\Omega_P \leqq \Omega$. Or, on a le

Théorème 4. — *Lorsque* $\mathcal{O}(F, E)$ *est nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ *et qu'on a* $\underset{f \in F}{\text{borne sup}} (\tau(E^{(f)})) < \Omega$, $\underset{f \in F}{\text{borne sup}} (\tau(E^{(f)}))$ *est nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

4. Étant donnés $\mathcal{O}(F, E)$ et un sous-ensemble G de F^n, désignons par $\tau(G)$ l'ensemble de toutes les suites $< \tau(E^{(f_1)}), \tau(E^{(f_2)}), \ldots, \tau(E^{(f_n)}) >$ telles qu'on ait $< f_1, f_2, \ldots, f_n > \in G$. Si G est nommable $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou bien $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$, on dit que $\tau(G)$ est *nommable* $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou bien $(P, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$.

Cela étant, soit $F(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)$ une fonction définie sur un ensemble D de suites $< \xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n >$ de nombres ordinaux et dont les valeurs sont aussi des ordinaux. Supposons qu'il existe un ensemble G nommable $(S, \mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ ou

bien (P, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$) de F^{n+1} tel que $< f_0, f_1, \ldots, f_n > \in G$ entraîne

$$\tau(E^{(f_0)}) = F(\tau(E^{(f_1)}), \tau(E^{(f_2)}), \ldots, \tau(E^{(f_n)}))$$

et que $\eta = F(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)$ entraîne l'existence d'un point $< f_0, f_1, \ldots, f_n >$ de G qui remplit $\eta = \tau(E^{(f_0)})$ et $\xi_k = \tau(E^{(f_k)})$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$. On dit alors que $F(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)$ est *nommable* (S, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$) ou bien (P, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$).

LEMME 3. — *Soit* D *l'ensemble de toutes les paires* $< \alpha, \beta >$ *de nombres ordinaux tels que* $\alpha > \beta$ *ou bien* $\alpha = \beta = 0$. *Alors,* D *est bien ordonné suivant l'ordre lexicographique et si* $\rho(\alpha, \beta)$ *désigne l'ordre de* $< \alpha, \beta >$ *dans* D, $\rho(\alpha, \beta)$ *est une fonction nommable* (S, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{N}$) *sur* D.

5. Introduisons dès lors un procédé transfini $\mathcal{N}_E$ qui donne les ensembles nommables (E, $\mathfrak{k}_0$) transfiniment. Pour cela, posons quelques définitions. Pour un sous-ensemble E de $\mathfrak{J}$, désignons par $\Theta_1(E)$ l'ensemble de tous les points $< m, q_n >$ de $\mathfrak{J} \oplus Q$ tels que $\psi^{-1}\Phi_2(\psi(m), n) \in E$ et par $\Sigma_1(E)$ l'ensemble de tous les points m pour lesquels il existe un nombre entier n tel que $\psi^{-1}\Phi_{21}(\psi(m), \psi(n)) \in E$. Alors, étant donné un sous-ensemble E de $\mathfrak{J}^2$, nous définissons une suite $\{E_\alpha\}$ $(\alpha < \Omega)$ d'ensembles de $\mathfrak{J}^2$ comme suit : $E_0 = E$, $E_1 = C(E)$, $E_2 = \bigcup_{t_2} \Sigma_1(E_1^{(t_2)}) \oplus (t_2)$, $E_3 = C(E_2)$, et en général $E_\eta = \bigcup_{t_2} \Sigma_1(E_\alpha^{(t_2)}) \oplus (t_2)$, si $\eta > \alpha$ et $\beta = 0$, $E_\eta = C(E_\alpha)$, si $\eta > \alpha$ et $\beta = 1$, $E_\eta = \bigcup_{t_2} \overset{*}{\bigcup} E_\gamma^{(u)} \oplus (t_2)$ si $\eta > \alpha$ et $\beta > 1$ ou bien $\eta = \alpha$, où $\eta = \rho(\alpha, \beta)$ et $\overset{*}{\bigcup}$ s'étend à tout $E_\gamma^{(u)}$ tel que $\tau(\Theta_1(E_\beta^{(t_2)})^{(u)} = \gamma$ et $\gamma < \alpha$. Dès lors, par induction transfinie, on a $\{E_\alpha\}$ $(\alpha < \Omega)$. Or, étant donnés un nombre ordinal η et un entier n, posons $\mathcal{N}_E(E, \eta, n) = E_\eta^{(n)}$ et appelons $\mathcal{N}_E$ le *procédé transfini* (E). De plus, si E est nommable (E, $\mathfrak{k}_0$), l'ensemble $E_\eta^{(n)}$ est appelé un ensemble *nommable* (E, $\mathfrak{k}_0$) *transfiniment*.

6. Cela étant, nous introduisons les procédés transfinis $\mathcal{N}_S$ et $\mathcal{N}_P$ sur les ensembles. Pour cela, commençons par des définitions préliminaires. Pour un sous-ensemble E de $\mathfrak{k}$, désignons par $\Theta_2(E)$ l'ensemble de tous les points $\langle x, t \rangle$ de $\mathfrak{J} \oplus \mathfrak{k}$ tel que $\psi^{-1}\Phi_2(\psi(x), \psi([t])) + t - [t] \in E$, et par $\Sigma_2(E)$ l'ensemble de tous les points t de $\mathfrak{k}$ pour lesquels il existe un entier n tel que $\langle n, t \rangle \in \Theta_2(E)$.

Alors, étant donnés un sous-ensemble E de $\mathfrak{J}^2$ et celui F de $\mathfrak{J} \oplus \mathfrak{k}$, nous définissons $\{F_\alpha\}$ $(\alpha < \Omega)$ comme une suite d'ensembles de $\mathfrak{J} \oplus \mathfrak{k}$ en nous servant de la suite $\{E_\alpha\}$ $(\alpha < \Omega)$ définie dans 5 en sorte que $F_0 = F$, $F_1 = C(F)$, $F_2 = \bigcup_{t_2} \Sigma_2(F_1^{(t_2)}) \oplus (t_2)$, $F_3 = C(F_2)$ et en général $F_\eta = \bigcup_{t_2} \Sigma_2(F_\alpha^{(t_2)}) \oplus (t_2)$ si $\eta > \alpha$ et $\beta = 0$, $F_\eta = C(F_\alpha)$ si $\eta > \alpha$ et $\beta = 1$, $F_\eta = \bigcup_{t_2} \overset{**}{\bigcup} F_\gamma^{(u)} \oplus (t_2)$ si $\eta > \alpha$ et $\rho > 1$ ou bien $\eta = \alpha$, où $\eta = \rho(\alpha, \beta)$ et $\overset{**}{\bigcup}$ s'étend tout $F_\gamma^{(u)}$ tel que $\tau(\Theta_1(E_\beta^{(t_2)})^{(u)}) = \gamma$ et $\gamma < \alpha$. Dès lors par induction transfinie, on a $\{F_\alpha\}$ $(\alpha < \Omega)$. Or, étant donnés un nombre ordinal η et un entier n, posons $\mathcal{N}_S(F, E, \eta, n) = F_\eta^{(n)}$ et appelons $\mathcal{N}_S$

le *procédé transfini* (S). De plus, si E est nommable (E, $\mathfrak{k}_0$) et F est nommable (S, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$), $F_\eta^{(n)}$ est appelé un ensemble *nommable* (S, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$) *transfiniment.* De même, nous pouvons définir le *procédé transfini* (P) et les ensembles *nommables* (P, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$) *transfiniment.*

7. Considérons maintenant la structure du domaine $\mathfrak{L}$ de nombre réels en envisageant la notion transfinie. Étant donné un corps $\mathfrak{k}_0$ de nombres réels, prenons un sous-ensemble E de $\mathfrak{I}^2$ qui soit nommable (E, $\mathfrak{k}_0$) transfiniment. Comme je l'ai indiqué dans ma Note, on peut définir la densité de E sous quelques conditions, et par suite, en se servant de telles densités, on peut définir les nombres réels et nommables. Ils sont appelés les nombres réels et *nommables* (E, $\mathfrak{k}_0$) *transfiniment;* et l'ensemble de tels nombres nommables est désigné par $\omega(\mathfrak{k}_0)$. Il est un continu relatif et on a de plus $\omega(\mathfrak{k}_0) \supseteq \pi(\mathfrak{k}_0)$ et $\omega(\omega(\mathfrak{k}_0)) = \omega(\mathfrak{k}_0)$. Or, si l'on a $\omega(\mathfrak{k}_0) = \mathfrak{k}_0$, on dit que $\mathfrak{k}_0$ est un *continu relatif transfiniment.* On a dès lors le

Théorème 5. — *Si* $\mathfrak{k}_0$ *est nommable* (S, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{L}$), $\omega(\mathfrak{k}_0)$ *est nommable* (P, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{L}$), *et si* $\mathfrak{k}_0$ *est dénombrable nommablement* (S, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{L}$), $\omega(\mathfrak{k}_0)$ *est nommable* (P^2, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{L}$).

Théorème 6. — $\omega(\mathfrak{K}) = \mathfrak{K}$.

8. Or, si $\mathfrak{k}_0$ et $\mathfrak{k}$ sont des continus relatifs transfiniment, on peut établir la théorie des ensembles analytiques dans l'analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$. En effet, on a le

Théorème 7. — *Pour qu'un ensemble* E *nommable* (P^1, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$) *soit nommable* (S, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$) *transfiniment, il faut et il suffit que son complémentaire soit aussi nommable* (P^1, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$).

Théorème 8. — *Tout ensemble nommable* (P$_1$, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$,) *contenu dans* $\mathfrak{k} \oplus \mathfrak{k}$ *peut être uniformisé par un ensemble nommable* (P$_1$, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{k}$).

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) Sur la terminologie, *voir* mes Notes, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1841, 1945 et 2084. Encore dans cette Note, on suppose que $\mathfrak{k}_0$ et $\mathfrak{k}$ soient les continus relatifs.

(2) Posons $\psi(x) = 2x$, si $x > 0$ et, $= 1 - 2x$, si $x \leqq 0$ pour une variable x sur $\mathfrak{I}$, et $\Phi_2(u, v) = (1/2)(u + v - 1)(u + v - 2) + u$ pour deux variables u et v sur le domaine N de nombres naturels. Encore, si l'on a $w = \Phi_2(u, v)$, posons $u = \Phi_{21}(w)$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les polynomes ultrasphériques.*

Note de M. **Isidore Hirschman**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On peut considérer une grande partie de la théorie des polynomes ultrasphériques comme un chapitre dans la théorie des algèbres de Banach.

Soit $\nu \geqq 0$ fixe (1) et considérons

$$2^n\left(\nu + \frac{1}{2}\right)_n W_n^\nu(x) = (-1)^n (1 - x^2)^{\frac{1}{2} - \nu} \left(\frac{d}{dx}\right)^n \left[(1 - x^2)^{n + \nu - \frac{1}{2}}\right]$$

où $(\lambda)_n = \Gamma(\lambda + n)/\Gamma(\lambda)$. Ce sont les polynomes ultrasphériques d'indice ν normalisés d'une façon non habituelle pour des raisons qui vont apparaître. Posons

$$C_\nu(x, y, z) = 2^{1-2\nu}\Gamma(\nu)^{-2}(1 - x^2 - y^2 - z^2 + 2xyz)^{\nu-1}[(1-x^2)(1-y^2)(1-z^2)]^{\frac{1}{2}-\nu}$$

si $1 - x^2 - y^2 - z^2 + 2xyz > 0$, sinon soit $C_\nu(x, y, z) = 0$. Alors, utilisant une formule de Gegenbauer ([2]), si $d\Omega_\nu(z) = (1 - z^2)^{\nu-1/2}\,dz$, nous avons

$$(1) \qquad \int_{-1}^{1} C_\nu(x, y, z)\, W_n^\nu(z)\, d\Omega_\nu(z) = W_n^\nu(x)\, W_n^\nu(y).$$

Soit B_ν l'espace des fonctions $f(x)$ mesurables sur $(-1, 1)$ et telles que $\|f\|$ est fini où

$$\|f\| = \int_{-1}^{1} |f(x)|\, d\Omega_\nu(x).$$

Définissons

$$h(x) \star g(x) = \int_{-1}^{1}\int_{-1}^{1} C_\nu(x, y, z)\, h(y)\, q(z)\, d\Omega_\nu(y)\, d\Omega_\nu(z).$$

De la formule (1) on peut déduire que B_ν est une algèbre de Banach commutative et que si

$$f^\wedge(n) = \int_{-1}^{1} f(x)\, W_n^\nu(x)\, d\Omega_\nu(x)$$

on a $[h \times g]^\wedge(n) = h^\wedge(n)\, g^\wedge(n)$. B_ν est semi-simple.

Tout idéal maximal de B_ν est constitué des fonctions $f(x)$ telles que, pour n fixe $(n = 0, 1, \ldots)$ $f^\wedge(n) = 0$ et l'on peut identifier l'espace M_ν des idéaux maximaux de B_ν avec l'espace des points $n = 0, 1, \ldots$, doué de la topologie discrète.

Soit b_ν l'espace des fonctions $F(n)$ définies sur les entiers non négatifs, et telles que $\|F(n)\|$ est fini où

$$\|F(n)\| = \sum_{n=0}^{\infty} |F(n)|\, \omega_\nu(n).$$

Ici

$$\omega_\nu(n) = \frac{[\Gamma(\nu)(n+\nu)\Gamma(n+2\nu)]}{\left[\Pi^{\frac{1}{2}}\Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\Gamma(2\nu)\, n!\right]}.$$

Posons

$$c_\nu(k, j, n) = \frac{\pi 2^{1-2\nu}}{\Gamma(\nu)^2}\, \frac{k!\, j!\, n!}{(\sigma-k)!\,(\sigma-j)!\,(\sigma-n)!}\, \frac{(\nu)_{\sigma-k}(\nu)_{\sigma-j}(\nu)_{\sigma-n}}{(2\nu)_k(2\nu)_j(2\nu)_n}\, \frac{(2\nu)_\sigma}{(\nu)_\sigma}\, \frac{1}{\sigma+\nu}$$

$(2\sigma = k + j + n)$ si $k + j + n$ est pair et si $\max(j, k, n) \leqq \sigma$; autrement posons $c_\nu(k, j, n) = 0$. Utilisant une formule de Dougall ([3]) nous avons

$$(2) \qquad \sum_{n=0}^{\infty} c_\nu(k, j, n)\, W_n^\nu(x)\, \omega_2(n) = W_k^\nu(x)\, W_j^\nu(x),$$

et de (2) nous pouvons déduire que si

$$H(n)\star G(n)=\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}c_\nu(k,j,n)\,H(k)\,G(j)\,\omega_\nu(j)\,\omega_\nu(k),$$

alors b_ν est une algèbre de Banach commutative. De plus si

$$F^\wedge(x)=\sum_{n=0}^{\infty}F(n)\,W_n^\nu(x)\,\omega_\nu(n)$$

nous avons $[H(n)\star G(n)]^\wedge(x)=H^\wedge(x)\,G^\wedge(x)$. b_ν est semi-simple. Tout idéal maximal de b_ν est constitué des fonctions $F(n)$ telles que, pour x fixe $(-1\leqq x\leqq 1)$ $F^\wedge(x)=0$, et l'on peut identifier l'espace m_ν d'idéaux maximaux avec l'espace des points $(-1\leqq x\leqq 1)$ doué de la topologie usuelle. Il est intéressant de noter que, utilisant l'idée de Laurent Schwartz, on peut montrer que la synthèse spectrale n'a pas lieu dans l'algèbre b_ν quand $\nu\geqq 1$.

Partant des résultats ci-dessus et des théorèmes généraux des algèbres de Banach, on peut démontrer de nouveaux résultats. Par exemple, si la fonction $f(x)$ appartenant à B est telle que $\sum_0^\infty |f^\wedge(n)|\,\omega_\nu(n)<\infty$, si $w(z)$ est une fonction analytique sur un ensemble ouvert contenant les valeurs de $f(x)(-1\leqq x\leqq 1)$ et si $g(x)=w[f(x)]$, alors $\sum_0^\infty |g^\wedge(n)|\,\omega_\nu(n)<\infty$.

(1) Pour $\nu=0$ il faut modifier quelques unes de nos formules.

(2) A. Erdélyi et al., *Higher Transcendental Functions*, 1, New-York, 1953, p. 177.

(3) H.-Y. Hsü, *Duke Math. Journ.*, 4, 1938, p. 374-383.

TOPOLOGIE. — *Un théorème de dualité concernant les groupes d'homologie de l'espace fonctionnel* S_m^X. Note (*) de M. **Sibe Mardešić**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On démontre l'existence d'un accouplement dual du groupe d'homologie $H^k(X, P)$ du compact k-dimensionnel X à coefficients réels (mod 1) et du groupe $H_X^{m-k}(S_m, J)$, introduit dans une Note antérieure (1). On en déduit l'isomorphie du groupe d'homologie $H^{m-k}(S_m^X)$,J (à coefficients entiers) de l'espace des transformations de X dans la sphère S_m à m dimensions, $k<m$, et du groupe de cohomologie $H_k(X, J)$.

Soit S_m^X l'espace des transformations continues du compact X à k dimensions, dans la sphère S_m à m dimensions, $k<m$, métrisé comme d'habitude. Dans une Note antérieure (1) nous avons introduit le groupe d'homologie $H_X^{m-k}(S_m, G)$ (le groupe G des coefficients étant un groupe abélien discret quelconque) et nous avons démontré l'isomorphie de ce groupe avec le groupe

d'homologie $H^{m-k}(S_m^X, G)$ de l'espace S_m^X. Dans ([2]) nous avons démontré que $H_X^{m+k}(S_m, G)$ dépend seulement du groupe de cohomologie $H_h(X, J)$, J étant le groupe des entiers. Dans la Note présente on établit, pour $G = J$, un théorème de dualité, d'où il résulte l'isomorphie des groupes $H^{m-k}(S_m^X, J)$ et $H_k(X, J)$.

Soit X un polyèdre de dimension $k < \infty$, et K une triangulation de X. Désignons par G^* le groupe des caractères de G dans le groupe P des nombres réels mod 1. A tout couple (x^k, z^{m-k}), qui consiste d'un cycle x^k de K, à coefficients appartenant au groupe G^*, et d'un X-cycle $z^{m-k} = (X \times z^{m-k}, f)$, $f : X \times \| z^{m-k} \|$, à coefficients de G, on fait correspondre un nombre réel mod 1, à savoir, le degré $D_f(x^k \times z^{m-k})$ (appartenant à f) du cycle $x^k \times z^{m-k}$. On démontre que ce nombre est invariant par rapport au changement de x^k et de z^{m-k} dans les classes d'homologie correspondantes. Cela nous donne le résultat suivant :

THÉORÈME 1. — *La relation*

$$[x^k].[(X \times z^{m-k}, f)] = D_f(x^k \times z^{m-k})$$

définit une multiplication π *de* $H^k(X, G^*)$ *et* $H_X^{m-k}(S_m, G)$, *à valeurs dans* P (*les crochets désignant les classes d'homologie*).

Dans le cas important $G = J (G^* = P)$ on a même le

THÉORÈME 2. — *La multiplication* π *est un accouplement dual au sens de la théorie de dualité des groupes topologiques* (*due à L. Pontrjagin*).

Si $x^k \neq 0$ est un cycle de $H^k(X, P)$, on trouve aisément un cycle euclidien z^{m-k}, à coefficients entiers, tel que $[x^k \times z^{m-k}] \in H^m(K \times | z^{m-k} |, P)$ ne s'annule pas. Comme $H^m(K \times | z^{m-k} |, P)$ est un groupe compact, il existe un caractère h de ce groupe pour lequel $h[x^k \times z^{m-k}] \neq 0$ ([3]). $X \times \| z^{m-k} \|$ étant un polyèdre de dimension m, il existe une transformation continue $f : X \times \| z^{m-k} \| \to S_m$ qui induit l'homomorphisme h. On obtient ainsi

$$[x^k].[(X \times z^{m-k}, f)] = D_f(x^k \times z^{m-k}) \neq 0.$$

Il est plus difficile de démontrer que le seul élément de $H_X^{m-k}(S_m, J)$, qui annule tous les éléments de $H^k(X, P)$, soit l'élément zéro. La démonstration de cette assertion est basée sur un lemme intéressant en lui-même et que voici :

LEMME. — *Quel que soit le cycle euclidien* z^p, $p > 0$, *à coefficients entiers, il existe une chaîne* y^{p+1} (*à coefficients entiers aussi*) *telle que*

(*a*) $\partial y^{p+1} = z^p$;

(*b*) quel que soit le groupe abélien G, les seuls cycles, à coefficients de G, du complexe $| z^p |$, qui sont des bords du complexe $| y^{p+1} |$, soient les cycles $g z^p$, $g \in G$.

Supposons que $\alpha > 1$ soit le coefficient du simplexe s_i^p du cycle z^p. On remplace s_i^p par α subdivisions centrales de s_i^p disjointes, toutes les subdivisions ayant la même frontière qui coïncide avec celle de s_i^p. On applique ensuite, au

cycle ζ^p ainsi obtenu, la construction du cône ayant le point o pour sommet. On modifie cependant cette construction en joignant un simplexe fixe $o\sigma_0^p$, $\sigma_0^p \in |\zeta^p|$, avec tous les autres $o\sigma_i^p$ par des « tuyaux » [prismes ayant pour base la frontière d'un simplexe à $(p+1)$ dimensions] disjoints deux à deux.

Soit maintenant $[z^{m-k}]$ un élément de $H_X^{m-k}(S_m, J)$ qui annule tout élément de $H^k(X, P)$. Supposons que $z^{m-k} = (X \times z^{m-k}, f)$, et choisissons y^{m-k+1} d'après le lemme cité. En utilisant la propriété (*b*) de y^{m-k+1}, on détermine tous les cycles de $K \times |z^{m-k}|$, à coefficients de P, qui sont des bords de $K \times |y^{m-k+1}|$. On voit que tous ont un degré (par rapport à f) qui s'annule. A l'aide du théorème d'extension de H. Hopf, on arrive à la conclusion que f admet une extension continue sur tout $X \times \|y^{m-k+1}\|$, ce qui signifie que $z^{m-k} \underset{X}{\sim} 0$, ou $[z^{m-k}] = 0$. C. Q. F. D.

Afin d'étendre le théorème de dualité aux compacts, on définit d'abord un homomorphisme $\Phi_\varphi : H_X^p(S_m, G) \to H_{X'}^p(S_m, G)$, induit par la transformation continue $\varphi : X' \to X$, en posant

$$\Phi_\varphi[(X \times z^p, f)] = [(X' \times z^p, f(\varphi \times 1))].$$

D'après un théorème de H. Freudenthal ([4]), tout compact X à k dimensions peut être développé en une suite inverse des polyèdres X_n, $\dim X_n = k$. Soit $\{X_n, \varphi_n^m\}$ une telle suite. On peut lui associer la suite *inverse* $\{H^k(X_n, G^\star), h_n^m\}$ des groupes d'homologie et des homomorphismes h_n^m induits par φ_n^m et la suite *directe* $\{H_{X_n}^k(S_m, G), \chi_m^n\}$, où $\chi_m^n = \Phi(\varphi_n^m)$. Or, on peut démontrer que le produit π satisfait à une relation de permanence, dont on peut tirer la conclusion, que la définition du produit π s'étend d'une manière naturelle aussi aux groupes aux limites.

Pour le cas $G = J$, π est partout un accouplement dual et par conséquent les groupes aux limites jouissent de la même propriété. Or, il est bien connu que $\underset{\longleftarrow}{\lim} H^k(X_n, G^\star) \approx H^k(X, G^\star)$. D'autre part, on peut prouver (par une démonstration pas trop facile) que le théorème de continuité suivant a lieu :

Théorème 3. — *Si* $\{X_n, \varphi_n^m\}$ *est une suite inverse des compacts, et* X *sa limite, la limite directe de la suite associée* $\{H_{X_n}^p(S_m, G), \Phi(\varphi_n^m)\}$ *est isomorphe à* $H_X^p(S_m, G)$.

En appliquant ces résultats, on obtient le théorème de dualité que voici :

Théorème 4. — *Pour un compact quelconque* X, $\dim X = k < \infty$, *il existe un accouplement dual des groupes* $H^k(X, P)$ et $H_X^{m-k}(S_m, J)$.

Enfin, en tenant compte du fait que le groupe des caractères du groupe $H^k(X, P)$ est isomorphe au groupe de cohomologie $H_k(X, J)$, on conclut que les groupes $H_X^{m-k}(S_m, J)$ et $H_k(X, J)$ sont isomorphes. $H_X^{m-k}(S_m, J)$ est d'ailleurs isomorphe à $H^{m-k}(S_m^X, J)$ et l'on obtient finalement ce résultat principal :

Théorème 5. — *Soit* X *un compact à* k *dimensions*, $k < \infty$, *et* S_m *la sphère à* m

dimensions, $k < m$. Le groupe d'homologie $H^{m-k}(S^X_m, J)$ *est isomorphe au groupe de cohomologie* $H_k(X, J)$.

Un théorème analogue est valable aussi pour quelques autres groupes des coefficients, par exemple pour le groupe R des nombres rationnels et pour le groupe P. Le cas général d'un groupe G arbitraire reste encore ouvert [5].

(*) Séance du 23 avril 1956.

[1] S. Mardešić, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 983.

[2] *Loc. cit., Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1112.

[3] S. Lefschetz, *Algebraic Topology*, New York, **2**, 1942 (21.10), p. 71.

[4] *Compositio Math.*, **4**, 1937, Satz **4**, p. 229.

[5] Un exposé contenant les démonstrations complètes sera publié dans un des numéros suivants du journal : *Glasnik mat.-fiz.*, Zagreb.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polyèdres et les ovales.*

Note (*) de M. Eugène Ehrhart, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Comme suite à sa Note précédente [1] l'auteur détermine le nombre de points entiers que porte une surface polyédrale entière quelconque. Puis il examine deux cas particuliers. Enfin il précise la configuration des points entiers intérieurs à un ovale.

Théorème 1. — *Le nombre de points entiers portés par une surface polyédrale entière de genre k est*

$$\mathcal{E} = \sum \frac{s_m}{|c_m|} + 2 - k \quad [2], \tag{1}$$

où s_m est l'aire de la projection d'une face sur le plan XOY et c_m le coefficient de Z dans l'équation réduite de son plan-support (c'est-à-dire de l'équation quand ses coefficients entiers sont les plus petits possibles).

Une face quelconque S_m étant sans point double,

$$E_m - 1 = \frac{E'_m - 1}{|c_m|} = \frac{s_m}{|c_m|} \qquad \text{(Note 8, théorème 4)}$$

ou

$$i_m + \frac{p_m}{2} = \frac{s_m}{|c_m|} + 1. \tag{2}$$

Soient n, n', n'' respectivement le nombre des arêtes, des sommets et des faces du polyèdre. Désignons par p le nombre des points entiers situés sur les arêtes et par i le nombre des autres points entiers de la surface. Donc $\Sigma i_m = i$ et $\Sigma p_m/2$ serait égal à p, si chaque sommet ne réunissait que deux extrémités. Or l'ensemble des sommets ne compte pas pour n points entiers, mais seulement pour n'. En ajoutant membre à membre les égalités (2), on obtient donc

$$i + p + n - n' = \sum \frac{s_m}{|c_m|} + n''.$$

Or $i + p = \mathcal{E}$ et, d'après la relation d'Euler, $n'' + n' - n = 2 - k$.

Ce raisonnement suppose que les faces sont de genre zéro. Si une face présente des trous, imaginons qu'on les relie au contour extérieur de cette face et entre eux par des segments joignant chacun deux sommets. Les faces formées sont alors de genre zéro, et la formule (1) s'applique. Or l'opération n'a changé ni $\mathcal{E}$, ni $\Sigma s_m/|c_m|$.

THÉORÈME 2. — *Le nombre des points entiers situés sur le tétraèdre limité par les plans de coordonnées et le plan* $X/a + Y/b + Z/c = 1$ *est*

$$\mathcal{E} = S_0 + \frac{D^2}{2} + 2,$$

où D *est le plus grand commun diviseur des entiers a, b, c et* S_0 *l'aire globale des faces issues de* O.

L'équation réduite du plan est $\beta\gamma X + \gamma\alpha Y + \alpha\beta Z = D\alpha\beta\gamma$, avec

$$\alpha = \frac{a}{D}, \qquad \beta = \frac{b}{D}, \qquad \gamma = \frac{c}{D}.$$

Soient S et s respectivement les aires de la quatrième face et de sa projection sur XOY. Le tétraèdre étant entier, (1) s'applique : $\mathcal{E} = S_0 + s/\alpha\beta + 2$. Or $s = ab/2 = \alpha\beta D^2/2$.

Définition. — Nous appellerons *ruche polyédrale* un polyèdre de genre zéro, composé de polyèdres également de genre zéro, de manière que deux polyèdres voisins ne se touchent que par certaines faces confondues. Les polyèdres composants sont les *cellules* de la ruche.

THÉORÈME 3. — *Dans toute ruche polyédrale les nombres* S, A, F, V *des sommets, arêtes, faces et cellules sont liés par*

$$S - A + F - V = 1 \quad (^3).$$

Si la ruche a une seule cellule, on retombe sur la relation d'Euler. Il suffit de démontrer que si la relation est vraie pour $n-1$ cellules, elle l'est pour n.

Considérons la ruche R_2 obtenue en enlevant de la ruche donnée R une cellule R_1 ayant au moins une face dans la surface extérieure de R. Soient s, a, f les éléments communs à R_1 et R_2. De

$$S_1 - A_1 + F_1 - V_1 = 1, \qquad S_2 - A_2 + F_2 - V_2 = 1,$$

on déduit par addition

$$S + s - (A + a) + F + f - V = 2.$$

Mais comme la cloison entre R_1 et R_2 est une nappe polyèdrale de genre zéro, $s - a + f = 1$.

THÉORÈME 4. — *Le nombre de points entiers portés par la surface extérieure, d'aire* S, *d'une ruche, dont les cellules sont des cubes entiers de volume un, est* $S + 2$,

Cas particulier de la relation (1).

THÉORÈME 5. — *Si un ovale renferme plus de quatre points entiers, il y en a au moins trois d'alignés.*

Il suffit de le démontrer pour cinq points entiers intérieurs, car s'il y en avait plus, sans triplet aligné, on pourrait par une sécante détacher un ovale ne renfermant que cinq de ces points.

Appelons *cadre* des cinq points le plus petit polygone convexe tel que tous ces points lui soient intérieurs ou périphériques. Ses sommets figurent évidemment parmi les cinq points entiers.

a. Le cadre est un triangle. — Si ce triangle ABC est absolument entier, il renferme deux points entiers E, F. Si la droite EF ne passe pas par un sommet, elle coupe deux des côtés, CA et CB pour fixer les idées. Le quadrilatère convexe AEFB, vide et absolument entier, est un parallélogramme (Note 5, théorème 6). Or ceci est impossible, car un segment EF intérieur au triangle et parallèle à AB est inférieur à ce côté.

b. Le cadre est un quadrilatère. — Soit E le point entier intérieur au quadrilatère ABCD. Si E n'est pas sur AC, un des quadrilatères ABCE, ADCE est absolument entier, convexe et vide. Si ABCE est ce quadrilatère, il est donc un parallélogramme d'aire 1. Les triangles DEA et DEC étant absolument entiers et vides, B et D sont équidistants à la fois de EA et de EC. Par suite D est symétrique de B par rapport à E.

c. Le cadre est un pentagone. — Impossible, car il ne serait pas vide (Note 5, théorème 7).

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) Note 8, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1844.

(2) Si une face est perpendiculaire au plan XOY, le terme correspondant se présente sous la forme 0/0. On le remplace par son homologue $s'_m/|a_m|$ relatif au plan YOZ.

La formule correspondante pour les points entiers périphériques d'un polygone entier du plan XOY est $\mathcal{E} = \Sigma s_m/|b_m|$ (s_m longueur de la projection d'un côté sur OX, b_m coefficient de Y dans l'équation réduite de la droite-support; k n'intervient pas).

(3) Conjecture pour une ruche de n dimensions : $\sum_0^n (-1)^p a_p = 1$, où a_p est le nombre de ses éléments à p dimensions,

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Une généralisation des espaces totalement géodésiques.* Note (*) de Mlle **Mileva Prvanovitch**, présentée par M. Georges Darmois.

Considérons l'espace $\mathcal{V}_n$ plongé dans le sous-espace $\mathcal{V}_m$ d'espace riemannien $\mathcal{V}_l$. Soient x^i $(i, j, k = 1, 2, \ldots, n)$, y^μ $(\mu, \nu, \varkappa = 1, 2, \ldots, m)$ et z^α $(\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, \ldots, l)$ les coordonnées, respectivement, de $\mathcal{V}_n$, $\mathcal{V}_m$ et $\mathcal{V}_l$ et $g_{ij}\, dx^i\, dx^j$, $a_{\mu\nu}\, dy^\mu\, dy^\nu$ et $c_{\alpha\beta}\, dz^\alpha\, dz^\beta$ leurs métriques que nous supposons positives. Il existe, dans $\mathcal{V}_m$, un système de $m - n$ vecteurs unitaires $n_{a|}{}^\mu$ $(a, b = n + 1, \ldots, m)$ orthogonaux deux à deux et normaux à $\mathcal{V}_n$. Dans $\mathcal{V}_l$

il existe un système de $l-m$ vecteurs unitaires $N_{p|}{}^{\alpha}$ ($p, q, r = m+1, \ldots, l$) mutuellement orthogonaux et normaux à $\mathcal{V}_m$. Donc, nous avons, dans $\mathcal{V}_l$, $l-n$ normales $N_{x|}{}^{\alpha}$ (les indices x, y, z varient de $n+1$ jusqu'à l; $N_{a|}{}^{\alpha} = n_{a|}{}^{\mu} z^{\alpha}{}_{,\mu}$) de $\mathcal{V}_n$.

Au lieu des normales $N_{p|}{}^{\alpha}$, nous pouvons considérer dans $\mathcal{V}_l$, en chaque point de $\mathcal{V}_m$, un système de $l-m$ congruences. Si nous désignons par $\lambda_{p|}{}^{\alpha}$ le vecteur unitaire tangent à la courbe de la congruence $\lambda_{r|}$ nous pouvons écrire

$$(1) \qquad \lambda_{p|}{}^{\alpha} = T_{p|}{}^{\mu} z^{\alpha}{}_{,\mu} + \sum_r L_{rp|} N_{r|}{}^{\alpha},$$

où $T_{p|}{}^{\mu}$ est un vecteur de $\mathcal{V}_m$ et $L_{rp|}$ sont les paramètres.

Désignons, respectivement, par $\overline{\omega}_{x|ij}$, $\omega_{a|ij}$ et $\Omega_{p|\mu\nu}$ les composantes du second tenseur fondamental : de $\mathcal{V}_n$ relatif à $\mathcal{V}_l$, de $\mathcal{V}_n$ relatif à $\mathcal{V}_m$ et de $\mathcal{V}_m$ relatif à $\mathcal{V}_l$. Soient e^i les composantes du vecteur unitaire de $\mathcal{V}_n$. Le vecteur de la courbure normale de $\mathcal{V}_n$ dans la direction de e^i et relatif à $\mathcal{V}_l$ et le vecteur de la courbure normale de $\mathcal{V}_n$ dans la direction de e^i et relatif à $\mathcal{V}_n$ sont unis par la relation

$$(2) \qquad \sum_x \overline{\omega}_{x|ij} e^i e^j N_{x|}{}^{\alpha} = \sum_a \omega_{a|ij} e^i e^j n_{a|}{}^{\mu} z^{\alpha}{}_{,\mu} + \sum_p \Omega_{p|\mu\nu} y^{\mu}{}_{,i} y^{\nu}{}_{,j} e^i e^j N_{p|}{}^{\alpha}.$$

Quand $\mathcal{V}_n$ est un sous-espace totalement géodésique de $\mathcal{V}_m$, nous avons $\omega_{a|ij} = 0$ pour chaque a. Alors, il suit de (2) que le vecteur de la courbure normale, relatif à $\mathcal{V}_l$, d'un sous-espace $\mathcal{V}_n$ totalement géodésique est normale à $\mathcal{V}_m$ dans chaque direction e^i.

Définissons le sous-espace $\mathcal{V}_n$ de $\mathcal{V}_m$, dont le vecteur de la courbure normale relatif à $\mathcal{V}_l$ dans la direction du vecteur e^i quelconque est colinéaire avec le vecteur tangent à la courbe de la congruence $\lambda_{r|}$ passant par le point considéré, comme le sous-espace paragéodésique de $\mathcal{V}_m$.

Il suit de cela que, pour le sous-espace paragéodésique, la condition

$$(3) \qquad s_{r|} \sum_x \overline{\omega}_{x|ij} e^i e^j N_{x|}{}^{\alpha} = \lambda_{r|}{}^{\alpha}$$

c'est-à-dire, en vertu de (1) et (2), la condition

$$(4) \qquad s_{r|}\left(\sum_a \omega_{a|ij} e^i e^j n_{a|}{}^{\mu} z^{\alpha}{}_{,\mu} + \sum_p \Omega_{p|\mu\nu} y^{\mu}{}_{,i} y^{\nu}{}_{,j} e^i e^j N_{p|}{}^{\alpha}\right) = T_{r|}{}^{\mu} z^{\alpha}{}_{,\mu} + \sum_p L_{pr|} N_{p|}{}^{\alpha}$$

est satisfaite pour chaque e^i. Multipliant (4) par $c_{\alpha\beta} z^{\beta}{}_{,\nu}$ et $c_{\alpha\beta} N_{q|}{}^{\beta}$, nous obtenons

$$(5) \qquad s_{r|} \sum_a \omega_{a|ij} e^i e^j n_{a|}{}^{\mu} = T_{r|}{}^{\mu} \qquad \text{et} \qquad s_{r|} \Omega_{q|\mu\nu} y^{\mu}{}_{,i} y^{\nu}{}_{,j} e^i e^j = L_{qr|}.$$

De cela, et parce que la condition (3) est satisfaite pour chaque e^i, nous

avons

(6) $$L_{qr|}\sum_a \omega_{a|ij} n_{a|}^{\mu} - \Omega_{q|\varkappa\nu} y^{\varkappa}{}_{,i} y^{\nu}{}_{,j} T_{r|}^{\mu} = 0.$$

Les équations (6) sont les équations différentielles d'espace paragéodésique $\mathcal{V}_n$ de $\mathcal{V}_m$ de $\mathcal{V}_l$, relatif à la congruence $\lambda_{r|}$.

Quand la congruence $\lambda_{r|}$ est normale à $\mathcal{V}_m$, c'est-à-dire quand $T_{r|}^{\mu} = 0$, l'équation (6) se réduit à $\omega_{a|ij} = 0$ pour chaque a. Mais, c'est la condition pour que l'espace soit l'espace totalement géodésique. Donc :

L'espace paragéodésique est une généralisation d'espace totalement géodésique.

Désignons par deux points devant l'indice la dérivée covariante généralisée relative à la connexion

(7) $$\Gamma^{\mu}_{\varkappa\nu} = \left\{ \begin{matrix} \mu \\ \varkappa\nu \end{matrix} \right\} - \frac{\Omega_{p|\varkappa\nu}}{L_{pr|}} T_{r|}^{\mu},$$

où $\left\{ \begin{matrix} \mu \\ \varkappa\nu \end{matrix} \right\}$ sont les symboles de Christoffel de seconde espèce relatifs au tenseur $a_{\mu\nu}$.

On peut démontrer qu'il existe, dans chaque point du sous-espace paragéodésique $\mathcal{V}_n$, la relation

(8) $$\sum_a n_{a|\mu:i} e^i = \sum_a \sum_b \mu_{ba|i} e^i n_{b|\mu},$$

où

$$\mu_{ba|i} = a_{\varkappa\nu} n_{b|}^{\varkappa} n_{a|}^{\nu}{}_{,i} + [\mu\,\pi,\,\nu] y^{\mu}{}_{,i} n_{a|}^{\pi} n_{b|}^{\nu}.$$

Aussi, en chaque point du sous-espace paragéodésique $\mathcal{V}_n$, l'équation

(9) $$y^{\mu}{}_{:ij} = 0$$

est satisfaite.

Les équations (8) et (9) sont la généralisation des équations analogues pour les espaces totalement géodésiques.

(*) Séance du 23 avril 1956.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Remarques sur la méthode de Runge-Kutta*

Note (*) de M. **Jean Kuntzmann**, présentée par M. Gaston Julia.

On met en évidence certaines caractéristiques anormales de la méthode de Runge-Kutta pour les problèmes différentiels de conditions initiales.

La méthode de Runge-Kutta classique ([1]) (ou de rang 4) fait partie d'une famille de méthodes qui débute par la méthode de la tangente (rang 1). Le rang 2 comprend, entre autres, les méthodes de la tangente améliorée et d'Euler; le rang 3 comprend quelques méthodes peu utilisées. On sait qu'il n'existe pas de méthode de rang 5.

Soit une équation

$$y' = Y(y, t)$$

et une méthode à pas séparés déterminant y_1 à partir de y_0, en utilisant des valeurs intermédiaires $y_{0,i}$ et $Y_{0,i}$.

Soit h la longueur du pas.

Nous nommerons *normale de rang n*, une méthode qui possède les propriétés suivantes :

— elle utilise n points intermédiaires $y_{0,i}$, $Y_{0,i}$.

— l'erreur sur un pas est de l'ordre de h^{n+1}.

— tous les points intermédiaires utilisés ont une ordonnée affectée d'une erreur en h^n.

Les méthodes normales possèdent la propriété suivante : il est possible, en utilisant les valeurs intermédiaires $Y_{0,i}$ d'écrire une fonction dont l'écart avec

$$y(t) \qquad (t_0 \leqq t \leqq t_0 + h)$$

soit de l'ordre de h^{n+1}.

Il suffit pour le voir de considérer

$$y(t) = y_0 + \int_{t_0}^{t} Y(t)\,dt.$$

Les n valeurs $Y_{0,i}$ dont on dispose permettent d'approcher $Y(t)$ à un terme en h^n près, et, par suite, d'approcher $y(t)$ à un terme en h^{n+1} près.

On démontre les résultats suivants : les méthodes de rang 1 et 2 sont normales; les méthodes de rang 3 et 4 ne le sont jamais. Plus exactement :

— Pour la méthode de rang 2, on peut trouver pour $Y(t)$ une fonction approchée à un terme en h^2 près, pour $y(t)$ une fonction approchée à un terme en h^3 près dans tout l'intervalle t_0, $t_0 + h$.

— Pour la méthode de rang 3, on peut trouver pour $Y(t)$ une infinité de formules approchées à un terme h^2 près, pour $y(t)$, une infinité de formules approchées à un terme en h^3 près. Il existe un seul point où l'on peut trouver pour $y(t)$ une approximation à un terme en h^4 près : le point $t_0 + h$. Il existe de même un point où l'on peut trouver une approximation de $Y(t)$ à un terme en h^3 près, c'est le point $t_0 + 2h/3$. Ce terme $2h/3$ est indépendant des abscisses intermédiaires dont on se sert dans la méthode de Runge-Kutta, et il est facile d'expliquer pourquoi. On a, en effet :

$$\int_0^1 x\left(x - \frac{2}{3}\right) dx = 0.$$

— Pour la méthode de rang 4, il existe des représentations bien déterminées de $y(t)$ à un terme en h^4 près, et de $Y(t)$ à un terme en h^3 près. Il n'y a en aucun point, une approximation meilleure de $Y(t)$. Le seul point où existe une

approximation meilleure de $y(t)$ est le point t_0+h. Il existe des propriétés du même genre pour les formules de Runge-Kutta relatives aux équations d'ordre 2.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) *Voir* par exemple Runge König, *Numerisches Rechnen*, chap. X, Springer, Berlin, 1924.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *La distribution de Willis-Yule, relative aux nombres d'espèces dans les genres biologiques.* Note (*) de M. **Benoit Mandelbrot**, présentée par M. Georges Darmois.

L'étude directe de cette distribution expérimentale fournit un exemple de structure, analogue à celle de la thermodynamique statistique, mais dans laquelle la distribùtion « normale » de probabilité aurait été remplacée par une distribution « stable exceptionnelle » ; ceci introduit, en particulier, un phénomène caractéristique d' « inégalité » entre des composantes microcanoniques égales en probabilité.

1. J. C. Willis (1) a observé que le nombre $g(s)$ de « genres », contenant chacun s « espèces », est donné par une relation du type $g(s)=P's^{-(\alpha+1)}$, et ceci dans toutes les « familles » biologiques, dont il a étudié les taxonomies généralement acceptées. Le paramètre α est compris entre 0 et 1, et en général est voisin de 0,5; il paraît caractériser le taxonomiste, et peut-être aussi la famille étudiée. Considérons cette relation comme étant la distribution empirique des fréquences d'un échantillon; la distribution de probabilité de la population serait (d'après le lemme de Glivenko-Cantelli) peu différente de la distribution $p(s)=Ps^{-(\alpha+1)}$. G. U. Yule (2) a donné un modèle d'une telle distribution, en supposant que genres et espèces se multiplient, indépendamment les uns des autres, avec des vitesses instantanées dont le rapport reste toujours égal à α. Ce travail de Yule garde un très grand intérêt historique, car il introduisit, en 1924, le premier exemple clairement construit de processus stochastique (3).

Cependant, et nous nous proposons de le montrer ci-dessous (4), il y a aussi intérêt à étudier la distribution de Willis directement, indépendamment de tout modèle discutable. Elle peut en effet être considérée comme caractérisant une « thermodynamique » des arbres taxonomiques des divers genres. Ces « objets » présentent les particularités géométriques et combinatorielles qu'il faut, pour expliquer celles des particularités de la distribution de Willis, qui la rendent irréductible à la distribution normale (celle-ci est de règle en thermodynamique habituelle), et en particulier le fait que le nombre probable des espèces dans un genre est infini. La théorie rappelle celle des points critiques en physique, sauf qu'en physique, lorsqu'un modèle conduit à une fluctuation infinie, il y a des bonnes raisons de le changer, tandis qu'ici ce sont précisément ces cas que l'expérience nous conduit à étudier.

2. *Le nombre d'espèces comme « énergie ». La taxonomie la plus probable.* — La somme de deux catégories C_1 et C_2, est une catégorie contenant tous les éléments de C_1 et de C_2, et dans laquelle une première dichotomie taxonomique détermine l'appartenance à C_1 ou à C_2. Si C_1 et C_2 sont différents, $C_1 + C_2$ sera considéré comme différent de $C_2 + C_1$, bien qu'on puisse passer de l'une à l'autre en permutant les espèces. Alors, le nombre d'espèces dans un genre pourra être considéré comme une contrepartie de l'énergie d'un système. Il est bien connu ([5]), que la fonction de structure ([6]), ou nombre de systèmes d'énergie s donnée, qui est le nombre d'arbres à s extrémités, est $S(s) = s^{-1} C_{2s-2}^{s-1} 2^s$. Pour s grand, $S(s) \sim 4^s s^{-3/2}/2\sqrt{2\pi}$.

Admettant, comme en thermodynamique, que la probabilité d'un système ne dépend que de son énergie s, formons, l'énergie moyenne $\bar{s}$ étant donnée, la distribution la plus probable des probabilités des diverses valeurs de s. C'est, classiquement, la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$p(s) = G^{-1}(\beta) S(s) \exp(-\beta s), \qquad \text{où} \quad G(\beta) = \Sigma S(s) \exp(-\beta s), \qquad \text{et} \qquad \bar{s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log G(\beta).$$

Donc β est une fonction de $\bar{s}$. $S(s)$ croît toujours lentement en physique, $G(\beta)$ est définie pour tout β, et à $\bar{s} = \infty$ correspond $\beta = 0$, et $G(0) = \infty$. Si donc, après la maximation de Boltzmann, à $\bar{s}$ donné, l'on maximait la probabilité par rapport à *toutes* les valeurs de $\bar{s}$, l'on tomberait sur la distribution *impropre*, pour laquelle tous les niveaux d'énergie finie seraient vides. Ici, au contraire, $S(s)$ croît si rapidement, que $G(\beta)$ n'est défini que si $\beta \geqq \log 4$. La distribution, inconditionnellement la plus probable des diverses valeurs de l'énergie, sera alors la distribution *propre*

$$p(s) = K' s^{-1} C_{2s-2}^{s-1} 2^{-s} \sim K s^{-\frac{3}{2}}.$$

Donc : A. *La distribution de Willis avec $\alpha = 1/2$, est la distribution la plus probable du nombre d'espèces dans un genre,* toutes les configurations ayant un « poids de dégénérescence » égal à 1.

3. Si le poids diffère de 1, on aura d'autres distributions, mais, par continuité, si le poids varie lentement avec s, la valeur probable de s restera infinie.

Considérons dès lors des systèmes composés, les nombres d'espèces, s_i dans les diverses composantes (additionnées) étant indépendants, et suivant une même distribution, la plus probable avec un certain poids. Dans le cas de systèmes *physiques* composés, dont nous avons ici la contrepartie, un théorème local de tendance centrale normale ([6]) permet de conclure que l'énergie du tout suit la loi normale. Mais *ici*, la valeur probable étant infinie, on ne peut avoir de tendance normale. Cependant, d'après des théorèmes de Khinchin et Paul Lévy ([7]), on sait que si la somme normée $A_n \sum_{i=1}^{n} s_i - B_n$ tend vers une limite, celle-ci ne peut être que « *stable* », et, s étant positive et sa valeur probable

infinie, la limite a pour fonction caractéristique

$$\varphi(t) = \exp\left\{ -a\,|t|^{\alpha}\left(1 + \frac{it}{|t|}\,\mathrm{tg}\left[\frac{\alpha\pi}{2}\right]\right)\right\}.$$

Pour la distribution de Willis avec 1/2, la distribution limite est

$$P(s > x) = 2\left\{1 - \mathrm{erf}\left(\sqrt{\frac{a\pi}{2x}}\right)\right\}, \qquad \text{où} \quad \mathrm{erf}(x) = (2\pi)^{-1/2}\int_{-\infty}^{x}\exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)dx.$$

Si $\alpha \neq (1/2)$ on ne connaît pas de forme analytique fermée pour cette distribution; mais on sait que pour s grand, elle se comporte comme la distribution de Willis, de même α.

Étant donné que l'expérience ne donne celle-ci qu'approximativement, on voit que : B. *quels que soient les poids de dégénérescence, des arbres, composés additivement de plusieurs composantes ne pourront suivre à la limite que des distributions de Willis.*

4. *Inégalités des composantes microcanoniques.* — La tendance vers une limite non normale se caractérise ([7]) par le fait que chaque composante cesse d'être négligeable devant la somme. Soient en particulier deux composantes indépendantes de distributions identiques, s_1 et s_2, et supposons que l'on connaisse la valeur s de $s_1 + s_2$: on dit en thermodynamique qu'on a affaire à des *composantes microcanoniques.* Si la distribution de s_1 est normale, il en est de même de celle de s_1, connaissant la valeur de s; en particulier, la valeur *la plus probable* de s_1 est identique à sa valeur *probable* $s/2$, et pour les très grands corps, il y a une très haute probabilité que s_1 diffère très peu de $s/2$: c'est d'ailleurs comme cela que l'aléatoire disparaît pratiquement en thermodynamique. Mais si la distribution de s_1 était stable exceptionnelle, il y aurait au contraire une très haute probabilité pour que les deux composantes, égales en probabilité, aient en fait des valeurs très inégales, la valeur la plus probable de la plus petite des composantes étant d'ailleurs indépendante de s [si $\alpha = 1/2$, on a affaire à la loi, dite de l'arcsinus, de P. Lévy ([8])]. Donc : C. *On peut dire que la distribution normale caractérise l'« égalité » approximative du partage microcanonique, tandis que les distributions « stables exceptionnelles » caractérisent l'inégalité ; donc la loi de Willis expliquerait l'inégalité expérimentale de dimension des genres* ([9]).

5. Considérons l'arbre taxonomique d'une famille, avec la ligne transversale des genres. La stabilité approximative de la distribution de Willis entraîne que : D. *si les genres suivent la loi de Willis, ils le feront encore si la ligne des genres est un peu déplacée, vers le haut ou vers le bas.*

6. Willis avait constaté que sa loi tient aussi bien pour les flores locales que globales. C'est là une autre conséquence de la stabilité. En effet, supposons, une espèce étant présente dans l'aire A, que sa présence ou absence dans l'aire B décompose le nombre total des espèces dans A en deux parties indépendantes. Alors, le nombre des espèces présentes seulement dans A sera aussi

une variable de Willis, tandis que *le nombre des espèces présentes dans l'une ou l'autre des deux aires sera* somme de trois variables de Willis, donc *encore de Willis*.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) *Age and Area*, Cambridge University Press, 1922.

(2) *Phil. Trans. Royal Soc.*, B. **213**, p. 21-87, *figures*.

(3) G. Darmois, Préface de *Théorie des fonctions aléatoires* de Blanc-Lapierre et Fortet.

(4) Des développements beaucoup plus détaillés et plus précis de ces résultats vont paraître incessamment, dans un recueil intitulé : *Information Theory*, London : Butterworths, et dans la revue *Information and Control*, New York : Academic press.

(5) *Cf.* par exemple : W. Feller, *Probability Theory*, 1949, formule 12.3.19.

(6) Khinchin, *Mécanique statistique*, trad. anglaise, Dover, New-York, 1949.

(7) *Addition des variables aléatoires*, Paris, Gauthier-Villars, 1937.

(8) P. Lévy, *Compositio Mathematica*, 7, 1939, p. 238 [*cf.* Théorème 12.5.2 de réf. (5)].

(9) Ce phénomène conduit également à la loi classique, de Candolle et Galton, de l'extinction des noms de famille, sauf un au plus, dans les groupes isolés.

HYDRAULIQUE. — *Influence de l'aspiration produite par une fente sur le déversement au-dessus d'un seuil circulaire*. Note (*) de M. **Fabien Sananes**, transmise par M. Léopold Escande.

Définition d'un critère de changement de forme de l'écoulement à veine noyée en dessous avec vérification expérimentale. Étude de l'influence de l'aspiration produite par une fente pratiquée sur un seuil circulaire et détermination du critère de passage de l'écoulement à veine noyée en dessous à une lame adhérant au seuil.

Nous avons défini dans deux Notes précédentes (1) le déversement que l'on obtient sur un seuil circulaire muni d'une fente aspiratrice.

Suivant les hypothèses faites par M. Constantin Woronetz dans son étude sur l'écoulement à veine noyée en dessous (2), nous supposons la lame déversante de faible épaisseur et nous admettons en première approximation qu'une tranche de cet écoulement est soumise à deux forces, d'une part la pesanteur, d'autre part, une force perpendiculaire à la trajectoire due à la dépression existant sous la lame. Dans ces conditions, si q est le débit par unité de largeur au-dessus du seuil, et Δh la dépression, le centre de gravité M de l'élément décrit une cycloïde caractérisée par un cercle (C) de rayon $r = q^2/g\,\Delta h^2$ roulant sans glisser à la vitesse angulaire $\omega = g\,\Delta h/q$ sur une droite horizontale (D). La position du point M_0 du point du cercle (C) qui décrit cette cycloïde est donnée par les conditions initiales, c'est-à-dire la vitesse V_0, inclinée de l'angle α sur l'horizontale. Si I_0 est le point de contact du cercle (C) avec la droite (D) à l'instant initial, I_0 est le centre instantané de rotation

Si le point M_0 est à l'extérieur du cercle, nous obtenons une cycloïde

FIGURE 1

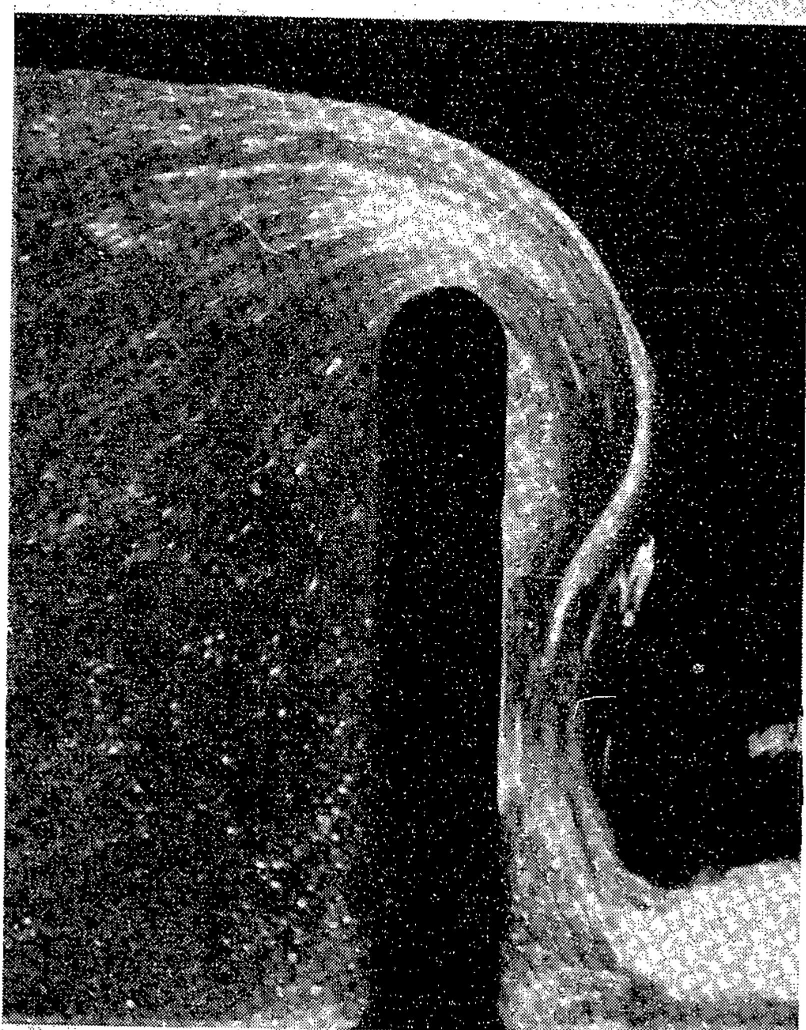


FIGURE 3

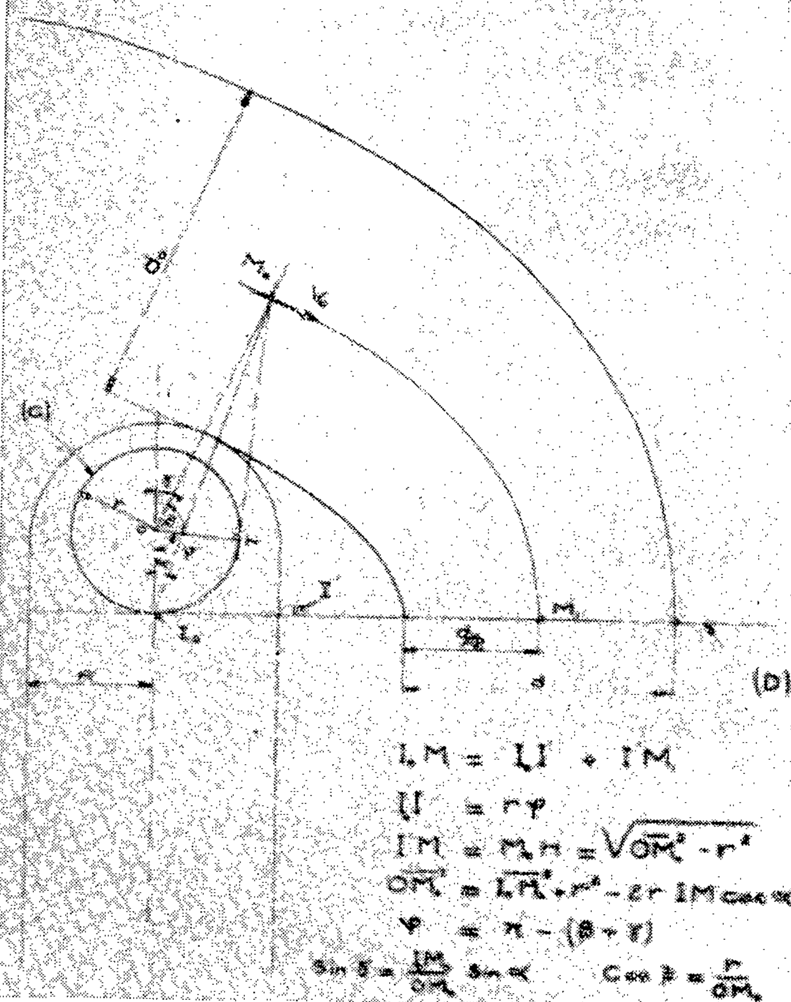
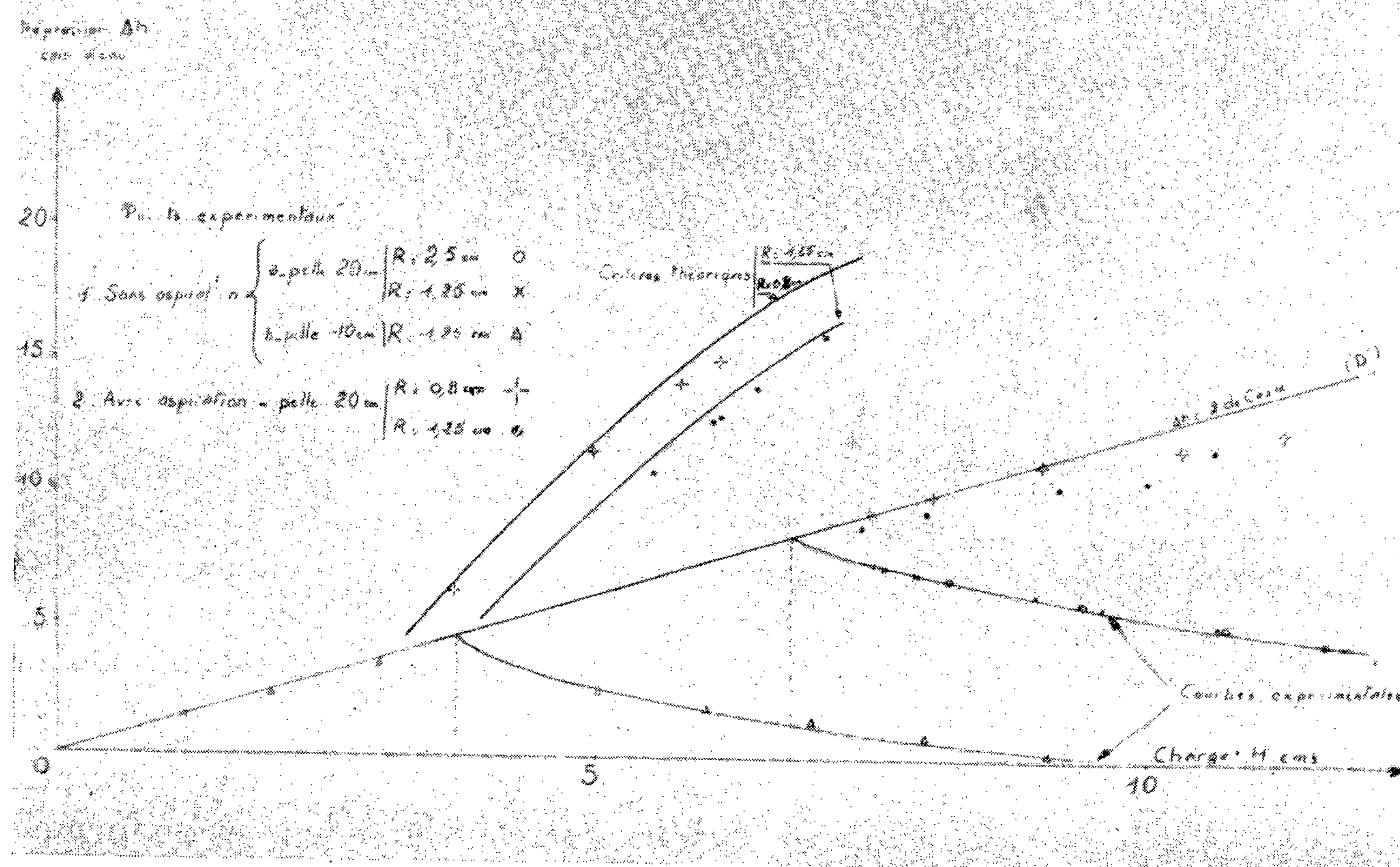


FIGURE 2



allongée (*fig.* 1). Le critère de changement de forme est alors

$$I_0M_0 = \frac{V_0}{\omega} = 2r\cos\alpha.$$

Si d_0 est l'épaisseur de la lame à son point de décollement du seuil, ceci donne $\Delta h = 2\,d_0\cos\alpha$.

Nous avons étudié expérimentalement différents seuils circulaires de rayons R = 0,8, R = 1,25, R = 2,5 cm. Les abscisses des points d'intersection des courbes $\Delta h = f(H)$ obtenues pour différentes hauteurs de pelle du seuil avec la droite D' d'équation $\Delta h = 2\,d_0\cos\alpha$ fournissent bien les charges caractérisant le changement d'écoulement (*fig.* 2).

A partir des considérations développées précédemment, il est facile d'envisager l'influence de l'aspiration opérée au moyen de la fente. Si Z est la dénivellation entre le seuil et le débouché du tuyau d'aspiration, ξ la somme des pertes de charge, Δh la dépression par rapport à la pression atmosphérique existant sous la lame, l'écoulement par gravité s'effectue avec un débit q_a tel que

$$q_a = S\sqrt{2g[Z-(\Delta h+\xi)]}.$$

Cet écoulement produit une mise en vitesse des particules occupant la zone de morte eau, sous la lame et par suite la dépression sous celle-ci augmente. En diminuant ξ le débit augmente et la dépression sous la lame également. Deux cas sont à distinguer.

1° On a, en l'absence d'aspiration : $\Delta h > 2\,d_0\cos\alpha$ l'écoulement est alors celui de la figure 1. R étant le rayon du seuil et d l'épaisseur de la veine à la hauteur du point I_0 (*fig.* 3), l'écoulement épousera la forme du seuil si dans sa trajectoire le centre de gravité de l'élément ne s'éloigne pas de I_0 d'une distance supérieure à $R + d/2$ c'est-à-dire si $\overline{I_0M_1} \leq R + d/2$ ce qui conduit à la relation

$$\frac{q^2}{g\,d_0\,\Delta h}\sqrt{1-\frac{2\,d_0\cos\alpha}{\Delta h}} + \frac{q^2}{g\,\Delta h^2}\varphi \leq R + \frac{d}{2}.$$

dans laquelle d est obtenu à partir de $q = V_0\,d_0 = V\,d$ avec

$$V^2 = V_0^2 + 2g\overline{I_0M_0}\cos\alpha.$$

Expérimentalement, nous relevons pour différents rayons du seuil R et différentes charges, la dépression existant sous la lame, juste avant le changement d'écoulement : comme le montre la figure 2, ces valeurs sont très proches de celles fournies par le critère précédent.

2° On a, en l'absence d'aspiration : $\Delta h < 2\,d_0\cos\alpha$. Dans ce cas l'aspiration augmente Δh et nous nous rapprochons du critère de changement de forme de l'écoulement; celui-ci dépassé, nous nous retrouvons dans le cas précédent et le critère $\Delta h = 2\,d_0\cos\alpha$ détermine dans ce cas la limite supérieure de la

dépression à atteindre sous la lame, pour obtenir l'écoulement à lame adhérente.

Expérimentalement, nous notons comme précédemment la valeur de la dépression sous la lame, juste avant le changement d'écoulement pour différentes valeurs de la charge et nous constatons que la droite D′ constitue effectivement une enveloppe supérieure à tous les points expérimentaux (*fig.* 2).

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1262; **242**, 1956, p. 735.

(2) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1688.

ASTROPHYSIQUE. — *Classification de* R *Canis Majoris*.

Note de Mlle **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Danjon.

La variable à éclipses R *CMa* ayant une vitesse radiale relativement grande (42,5 km/s) (1), on pouvait se demander si elle ne se rattache pas au groupe des étoiles à grande vitesse (population II). Le système de classification stellaire que nous utilisons à l'Institut d'Astrophysique permettant de différencier assez bien les étoiles des deux populations, nous avons cherché à classer la composante brillante de cette variable.

Les observations ont été faites à l'Observatoire de Haute-Provence, au télescope de 80 cm avec les instruments et les méthodes déjà décrits (2) les étoiles de comparaison étant S *Mon* et HD 36960. On a déterminé ainsi les paramètres caractéristiques de l'étoile (moyenne de quatre observations) :

$$\varphi_b = 1{,}89,$$
$$\varphi_{uv} = 1{,}66,$$
$$D = 0{,}269,$$
$$\lambda_1 = 3774;$$

D et λ_1 définissent le type F 1 V; mais le φ_b est un peu plus grand que celui d'une F 1 V (1,77) : il est donc vraisemblable que c'est une étoile normale (population I) légèrement rougie par absorption interstellaire.

(1) O. Struve et B. Smith, *Astrophys.*, 3, 1950, p. 27.

(2) *Recherches sur les spectres continus stellaires*, I à V (*Ann. Astrophys.*, 15, 1952).

OPTIQUE. — *Sur l'influence de certains facteurs dans la mesure de la durée de vie moyenne du niveau de résonance* 6 $^3P_1$ *du mercure par voie magnétooptique.* Note de M. **Robert Lennuier**, transmise par M. Jean Cabannes.

La pression de la vapeur diffusante a une influence très grande; la nature et les conditions de fonctionnement de la source peuvent varier dans d'assez larges limites.

La durée de vie moyenne du niveau de résonance 6 $^3P_1$ du mercure a fait l'objet de mesures nombreuses qui conduisent à lui attribuer la valeur $\tau = 1,1.10^{-7}$ sec. (1). Cependant des mesures récentes ont conduit à des résultats parfois différents (2) (3).

J'ai repris la mesure de τ par la méthode optique qui utilise la dépolarisation du rayonnement de résonance observé à angle droit du faisceau incident sous l'action d'un champ magnétique parallèle à la direction d'observation, en étudiant l'influence de la pression de la vapeur diffusante et celle de l'amortissement subi par les atomes de la source du rayonnement primaire.

Le champ magnétique terrestre était compensé à mieux que 0,01 Oe par trois paires de bobines en position de Helmholtz; la polarisation du rayonnement de résonance était mesurée en envoyant sur un photo-multiplicateur RCA IP28 le faisceau non dévié transmis par un prisme de Rochon dont on pouvait faire varier l'orientation autour de la direction d'observation. La lumière incidente n'était pas polarisée.

La vapeur de mercure (naturel) était contenue dans un cube de silice transparente de 18 mm de côté prolongé par un piège à lumière et un queusot au fond duquel se trouvait la goutte dont la température t déterminait la pression de la vapeur.

La relation entre la polarisation du rayonnement de résonance et le champ magnétique appliqué a été établie par Breit (4); elle suppose que la pression de la vapeur est suffisamment faible pour qu'aucun phénomène secondaire n'intervienne (chocs, emprisonnement de la radiation de résonance); enfin elle a été établie en admettant que l'amortissement des atomes de la source du rayonnement primaire est très grand par rapport à celui des atomes de la vapeur éclairée. Lorsque ces conditions sont réalisées la comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales donnant la polarisation en fonction du champ permet d'obtenir τ.

Certaines des mesures dont je rapporte ici les résultats ont été effectuées dans des conditions systématiquement différentes : les courbes expérimentales ont conservé l'allure des courbes théoriques et j'appellerai τ' la valeur apparente de la durée de vie moyenne qu'on en déduirait.

Dans les tableaux suivants P_0 désigne la polarisation mesurée en champ nul

(lumière incidente naturelle); t désigne la température qui fixe la pression de la vapeur.

I. *Influence de la pression de la vapeur en résonance.* — Source : arc Gallois haute tension-basse pression, énergiquement refroidi par un jet d'air comprimé, sous-alimenté (en régime, courant de 20 mA, tension aux bornes 350 V).

t(°C).	— 55.	— 43.	— 18.	0.
P_0	0,725	0,71	0,70	0,62
$10^7.\tau'$	1,07	1,10	1,20	1,4

II. *Influence de l'amortissement des atomes de la source.* — Dans les arcs du type Gallois la présence d'argon sous une pression d'environ 15 mm entraîne un amortissement par chocs qui est une centaine de fois plus grand que l'amortissement naturel; j'ai donc aussi utilisé des arcs construits au laboratoire, l'un contenant environ quatre fois moins d'argon, l'autre dans lequel le gaz nécessaire à l'amorçage était du xénon, dont la pression peut être réduite jusqu'à la limite d'extinction de l'arc (1 mm?) par refroidissement au-dessus de l'azote liquide. Enfin j'ai réalisé une lampe à résonance qui constituait une source à très basse pression (goutte de mercure à — 20° C) sans gaz étranger et dont les atomes subissaient par conséquent un amortissement du même ordre que ceux de la vapeur observée.

a. Arcs à gaz inerte ($t = -50°$ pour le tube à résonance) :

	Argon		Xénon,
	15 mm.	4 mm.	1 mm ou moins.
P_0	0,73	0,73	0,71
$10^7\tau'$	1,07	1,05	1,06

Les écarts entre les trois valeurs de τ' ne sont pas significatifs.

b. Lampe à résonance ($t = 0°$ C pour le tube à résonance en raison de la faible brillance de la lampe) :

	Arc Gallois dans les conditions (I).	Lampe à résonance à	
		0° C.	— 20° C.
P_0	0,62	0,60	0,62
$10^7\tau'$	1,4	1,4	1,4

III. *Influence d'une modification de la structure hyperfine de la raie excitatrice.* — Si l'arc n'est pas refroidi et si le courant d'alimentation est trop élevé, les composantes centrales de la raie λ 2537 émise par la source sont affaiblies (principalement les composantes X 200 et X 202); l'importance relative des diverses composantes hyperfines est modifiée et comme elles n'ont pas toutes le même facteur de décomposition g la valeur apparente τ' est modifiée.

Avec $t = -55^\circ C$, on a

	Arc Gallois *non* refroidi, courant de 25 mA.	100 mA.	Arc dans les conditions (I), cuve à vapeur ^{202}Hg sur le faisceau primaire.
P_0	0,67	0,63	0,56
$10^7\tau$	1,03	1,00	1,03

Conclusions. — *a.* La pression de la vapeur en résonance a une influence considérable; Brossel ([5]) a signalé récemment le rôle que doit jouer l'emprisonnement de la raie de résonance; je pense que ce phénomène est probablement responsable de l'augmentation apparente de τ lorsque cette pression n'est plus extrêmement basse; on expliquerait ainsi la valeur $\tau = 1,45 \cdot 10^{-7}$ que j'avais obtenue avec J. L. Cojan sur la composante B*c* ([3]) (vapeur à 0°C); mais l'écart aurait dû être encore plus grand sur X 202 et sur Hg naturel; or nous trouvions alors $\tau = 1,1 \cdot 10^{-7}$.

b. L'amortissement des atomes de la source n'a pratiquement aucun effet sur la mesure de τ. Ce résultat semble indiquer que l'interaction entre un atome de la source et un atome de la vapeur ne débute qu'à partir de l'instant où le premier a effectivement émis le photon et non dès l'instant où il se trouve excité.

c. La valeur de τ qui me paraît résulter de l'ensemble de ces mesures est $\tau = 1,07 \cdot 10^{-7}$.

(1) A. Mitchell et M. Zemansky, *Resonance Radiation and excited Atoms*, Cambridge, 1934, p. 147, tableau XV et p. 296.
(2) J. Brossel, *Thèse*, Paris, 1952 et *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622.
(3) R. Lennuier et J. L. Cojan, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1450.
(4) *Rev. Mod. Phys.*, 5, 1933, p. 121.
(5) N. Rollet, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 240.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude expérimentale de sous-structures instantanées α dans* ^{12}C. Note de M. **Adham Samman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sur 27 désintégrations p ($\sim$ 340 MeV) + $^{12}C \to p' + 3\alpha$ nous décrivons l'analyse de huit d'entre elles dont le processus de réaction serait $p + {}^{12}C \to p' + \alpha_1 + ({}^8Be^* \to 2\alpha)$. En accordant à α_1 une certaine énergie initiale, nous montrons que p' et α_1 seraient issus d'un choc direct et unique $p - \alpha_1$, ce qui confirmerait l'hypothèse de l'existence phénoménologique de sous-structures instantanées de P. Cüer.

Nous avons signalé, à deux reprises ([1]), ([2]) des résultats expérimentaux s'expliquant par l'hypothèse de sous-structures instantanées, notamment dans le noyau de ^{12}C de l'émulsion photographique G_5 ([3]). Aujourd'hui, nous donnons, en détail, les résultats d'analyse de huit réactions globales :

$$p\ (\sim 340\ \text{MeV}) + {}^{12}C \to p' + 3\alpha - 7{,}28\ \text{MeV} \qquad (A)$$

entièrement calculables et pouvant s'expliquer d'une manière satisfaisante par un choc direct $p - \alpha$ (lié à ^{12}C) et unique (à la suite duquel ces deux particules émergeraient du noyau sans subir d'autres chocs). L'énergie $Ep - Ep'$ laissée par le proton incident varie de 16,4 à 46,4 MeV.

Discrimination des α. — La statistique nous a montré que, compte tenu du degré de développement de nos plaques, deux traces noires, de même longueur, contenues entièrement dans l'émulsion G_5 et présentant deux aspects différents (mince avec quelques discontinuités ou épais et nettement continu) proviennent de deux particules de charges différentes. Le second aspect est dû à des α s'il est identique à celui des α émises par le thorium de l'émulsion et ayant des parcours voisins des α de la réaction (A) (10-40 μ). Le premier aspect est dû, aux fluctuations statistiques près, à une charge égale à 1 (proton, deuteron, triton).

Mesures. — L'énergie d'une α se déduit de la courbe « parcours-énergie ». Celle du proton incident à l'entrée de l'émulsion est de 340 ± 1 MeV. La perte d'énergie a une valeur moyenne de 8,8 MeV/cm [4] de l'émulsion dans le domaine (320-340 MeV). Le bilan énergétique nous fournit l'énergie du proton sortant (le comptage des grains ne fournit pas des mesures assez précises). Nous avons constaté que nos hypothèses et nos mesures vérifient la conservation des quantités de mouvement (les écarts entre les quantités de mouvement incident et sortante dépassent rarement 5 % en module et 3° en direction).

$Ep - Ep'$ (MeV).	Angle (p, p')		Angle (p, α_1)		E initiale de α_1		Niveaux de $^8Be^*$.
	mesuré.	calculé.	mesuré.	calculé.	$(E\alpha_1)$.	E_{int}.	
$16,4 \pm 0,4$...	$25° \pm 1°$	24°	$71° \pm 3°$	81°	$3,5 \pm 0,4$	$(-)\,2 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,3$
17,2 » ...	22 »	24	63 »	78	(—) 2,4 »	2 »	0,3 »
18,4 » ...	24 »	25	69 »	79	3,7 »	(—) 3,2 »	2,8 »
24,9 » ...	28 »	30	68 »	76	(—) 1,5 »	(—) 0,4 »	5,6 »
32,4 » ...	32 »	34	75 »	74	(—) 3,8 »	(—) 2,6 »	10,4 »
18,9 » ...	22 »	23	86 »	83	5,3 »	4,7 »	5,3 »
29,3 » ...	32 »	33	75 »	79	(—) 5,7 »	(—) 4,5 »	7,7 »
46,4 » ...	36 »	39	86 »	73	10 »	8,3 »	4 »

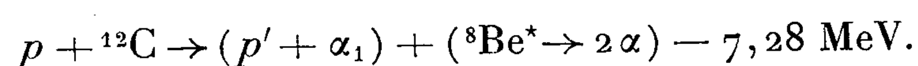
Résultats de l'analyse. — Les calculs sont effectués à l'aide de la géométrie analytique. Les signes des énergies données dans le tableau sont ceux des quantités de mouvement. La première colonne contient $Ep - Ep'$. Les colonnes 2 et 4 donnent les angles (p, p') et (p, α_1) mesurés par un goniomètre spécial à fil d'araignée. Les colonnes 3 et 5 donnent les résultats du calcul relativiste de ces angles en supposant un seul choc $p - \alpha$ au repos.

Interprétations. — Dans ces huit cas, nous avons identifié la première particule α_1 émise dans le choc (elle a toujours une énergie deux ou trois fois supérieure à chacune des deux autres). Connaissant son énergie finale (mesurée d'après le parcours) à la sortie du noyau et l'énergie Ep' du proton sortant ainsi que leurs directions mesurées, nous avons calculé (colonne 6) l'énergie

initiale $(E\alpha_1)_0$ de α_1 avant le choc. Cette énergie ainsi calculée tiendrait compte de toutes les formes d'énergie (coulombienne, potentielle et cinétique). La colonne 7 donne les résultats de ce même calcul en se plaçant à l'intérieur du noyau ^{12}C et en donnant à α_1, comme énergie finale (après le choc) non plus la valeur mesurée, mais la valeur $Ep - Ep' - 7{,}28$ MeV cédée par le proton incident sous forme cinétique au cours du choc (l'interaction se faisant entre p et α_1 seulement). Cette énergie est ainsi appelée phénoménologiquement « énergie intérieure » E_{int}.

Selon cette seconde interprétation, au cours de la sortie du noyau, la particule α_1 perdrait de son énergie la quantité que gagnerait le $^8Be^*$ restant. En accordant initialement à α_1 une de ces énergies, $(E\alpha_1)_0$ si l'on se place à l'extérieur du noyau de ^{12}C ou E_{int} si l'on se place à l'intérieur, nous nous expliquons parfaitement les écarts aussi bien entre les colonnes 2 et 3 qu'entre les colonnes 4 et 5, ce qui signifie probablement une confirmation expérimentale définitive de l'hypothèse de sous-structures α instantanées pour les cas envisagés.

La colonne 8 donne les états d'excitation éventuels du $^8Be^*$ résiduel calculés à partir des deux autres α. Les niveaux étant tous vraisemblables (5), ce fait constitue une preuve supplémentaire du processus



$$p + {}^{12}C \rightarrow (p' + \alpha_1) + ({}^8Be^* \rightarrow 2\alpha) - 7{,}28 \text{ MeV}.$$

p' et α_1 seraient issus d'un choc direct p (incident) — α_1 (lié à ^{12}C) ce qui exclut la tripartition.

(1) P. Cuer, J. Combe et A. Samman, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 75.

(2) P. Cuer, A. Samman et J. Combe, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1527.

(3) Exposées au synchro-cyclotron de Berkeley par le Professeur W. H. Barkas.

(4) W. H. Barkas, P. Barrett, P. Cuer, H. H. Heckmann, F. M. Smith et H. K. Ticho, U. C. R. L. 3 123.

(5) P. Cuer, J. J. Jung et R. Bilwes, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1405.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'emploi d'une méthode cinétique à la détermination d'une constante d'équilibre.* Note de MM. **Charles Prévost** et **Constantin Georgoulis**, présentée par M. Paul Pascal.

Il a été démontré que l'ion $C_2H_5O^-$ réagit 12 fois plus vite que l'ion OH^- sur le chlorure de crotyle, et que l'eau n'est que quatre fois plus acide que l'alcool éthylique.

Même en présence d'un excès d'eau, la soude et la potasse alcooliques se comportent, vis-à-vis des chlorures organiques, plus comme des solutions d'éthylate que comme des solutions d'alcalis.

Il s'ensuit que la constante de vitesse α de l'ion éthoxyde doit être supérieure à la constante de vitesse β de l'ion hydroxyle et que l'hydrolyse de l'éthylate est loin d'être totale.

Posons $K_{H_2O} = [H^+][OH^-]/[H_2O]$ et $K_{alc} = [H^+][C_2H_5O^-]/[C_2H_5OH]$, dans un certain mélange eau-alcool; nous pouvons définir une constante $K = K_{H_2O}/K_{alc}$, constante de l'équilibre (I) $OH^- + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H_2O$.

Admettons que la loi d'action de masses (en fonction des concentrations) soit applicable à cet équilibre dans tout le domaine; K alors est une constante absolue, ce qui implique que l'influence du milieu s'exerce proportionnellement sur la dissociation de l'eau et sur celle de l'alcool. Nous pouvons affirmer que ces dissociations sont beaucoup plus importantes dans l'eau que dans l'alcool; en effet, à 23° $K_{H_2}O$ (dans l'eau) est voisin de $10^{-15,7}$ et K_{alc} (dans l'alcool) est estimé à environ 10^{-18}; leur rapport, de l'ordre de 200 est incompatible avec l'explication du phénomène rappelé plus haut.

Nous avons fait une étude cinétique de l'action de l'éthylate de sodium sur le chlorure de crotyle, aux concentrations égales $c = N/36$ à 80°, et en présence de quantités d'eau variables dans tout le domaine de miscibilité totale.

Admettant l'hypothèse ci-dessus et la constance de α et de β dans les divers milieux, l'équation cinétique s'exprime par

$$\frac{dx}{dt} + (c-x)^2 \frac{\alpha + \frac{\beta K[H_2O]}{[C_2H_5OH]}}{1 + \frac{K[H_2O]}{[C_2H_5OH]}} = k'(c-x)^2.$$

Nous devons donc prévoir un second ordre rigoureux avec une constante fictive k'. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi, en dépit d'une légère perturbation pour les concentrations en eau comprises entre N/10 et 1,5 N (qui sont en dehors de la partie intéressante de notre étude) et que nous attribuons à l'action de la solvatation des ions sur l'activité de l'eau. Mais l'expression de k' montre qu'il doit être une fonction décroissante de $[H_2O]$, alors qu'il en est, expérimentalement, fonction croissante. C'est que le milieu a, sur la vitesse de la réaction, une influence très supérieure au déplacement de l'équilibre I.

Faute de mettre en équation cette influence, nous avons fait une seconde hypothèse : l'influence du milieu se répercute proportionnellement sur α, sur β, et de façon plus générale sur γ, constante de vitesse d'un ion de même nature que $C_2H_5O^-$ ou OH^-. Or nous pouvons étudier dans les mêmes conditions l'action d'un ion CH_3COO^-, pratiquement non hydrolysé, en fonction de la teneur en eau.

γ s'est montré fonction rapidement croissante de $[H_2O]$. Soit γ_0 sa valeur en absence d'eau; à chaque valeur de α et β, nous pouvons faire correspondre deux constantes fictives ainsi définies :

$$\alpha' = \alpha \frac{\gamma_0}{\gamma}, \qquad \beta' = \beta \frac{\gamma_0}{\gamma}.$$

Nous substituons ainsi à la réaction réelle une réaction fictive qui s'effectuerait dans l'alcool pur, en admettant que dans ce milieu, les ions éthoxyle et hydroxyle puissent exister dans les proportions imposées par l'équilibre I. Soit y la concentration de l'eau ; les vitesses à l'origine observées dans cette réaction fictive s'expriment avec les approximations légitimes, par l'équation :

$$v'_0 = c^2 \frac{\alpha' + \dfrac{\beta' K(57,5y}{(1000 - 18y)}}{1 + \dfrac{K(57,5y)}{(1000 - 18y)}}.$$

On peut la mettre sous la forme canonique

$$v'_0 = c^2 \frac{1\,000\dfrac{\alpha'}{\beta'} + \left(57,5\,K - 18\dfrac{\alpha'}{\beta'}\right)y}{1\,000 + (57,5\,K - 18)y}$$

qui est représentée par une hyperbole équilatère.

Or tous nos points expérimentaux se placent très rigoureusement sur une hyperbole équilatère, et il est difficile d'attribuer à d'heureuses compensations cette remarquable coïncidence. Il semble donc que l'influence d'un milieu, formé d'un mélange de molécules de même nature, s'exerce proportionnellement à la fois sur les constantes d'équilibre et sur les constantes de vitesses de réactions de même nature.

L'étude de cette hyperbole fournit une solution graphique immédiate et précise du problème ; on trouve (à 80°)

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha'}{\beta'} = 12,0, \qquad K = 4,0,$$

chiffres dont on peut déduire qu'une potasse alcoolique 4 N (avec 20 % d'eau en excès) se comporte à 93 % comme éthylate de potassium vis-à-vis d'un éther halohydrique ; en tenant grossièrement compte de l'influence de la solvatation, on peut évaluer que ce pourcentage ne s'éloigne guère en réalité de 100 %.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Effet inhibiteur du butane sur la décomposition explosive de la vapeur d'hydrazine. Application à la préparation d'hydrazine anhydre.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Jean Guenot**, transmise par M. Paul Pascal.

Il suffit, pour une pression partielle d'hydrazine, égale à 100° C, à sa tension de vapeur saturante, d'une pression partielle de butane d'à peine 100 mm. de mercure pour empêcher toute propagation de sa décomposition. Cette propriété a été utilisée pour préparer de l'hydrazine anhydre en toute sécurité simplement par entraînement sous pression atmosphérique par du butane commercial de l'hydrazine extraite de l'hydrate par de la chaux vive.

En phase vapeur l'hydrazine est un produit éminemment instable,

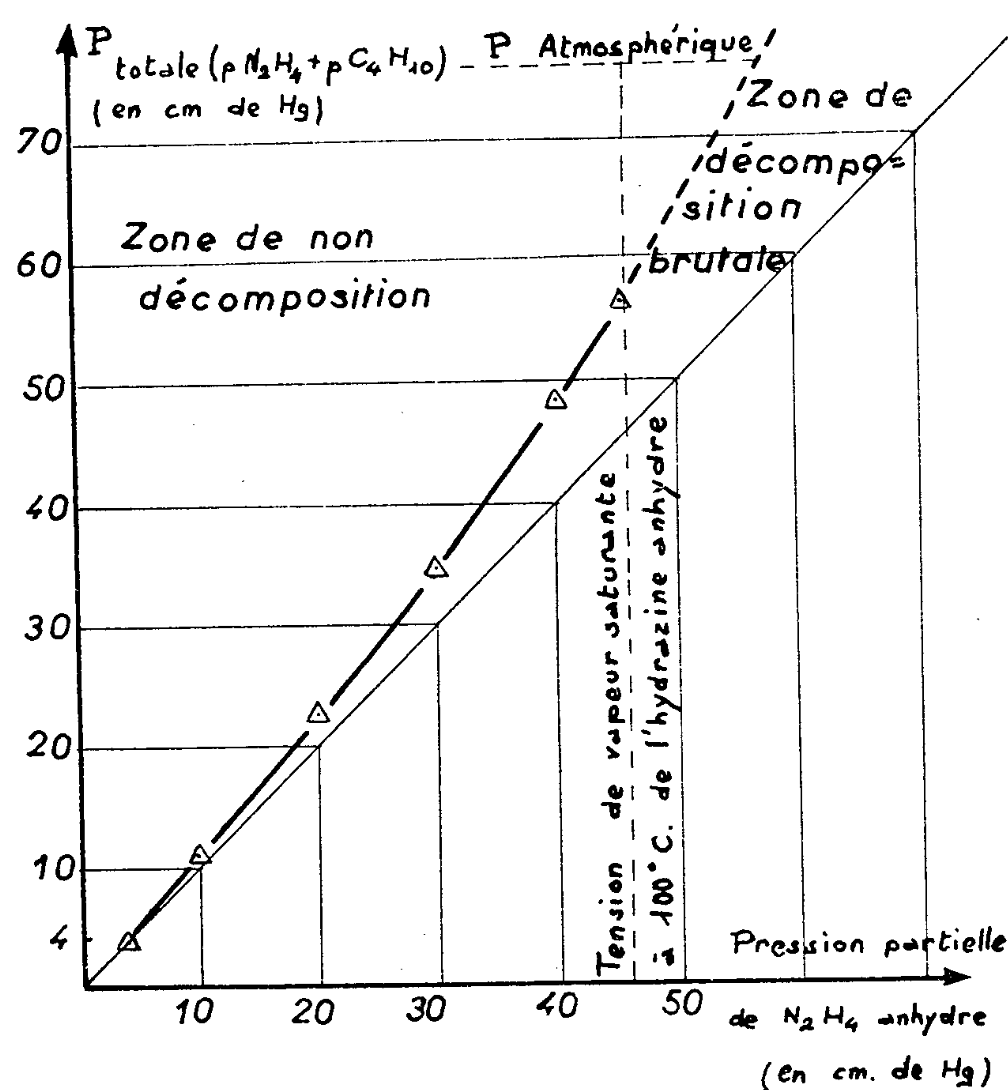
qui, sous l'action d'un amorçage local : étincelle électrique, surchauffe, etc. se décompose brutalement. Toutefois, en dessous d'une certaine pression la décomposition amorcée en un point ne se propage plus. Ce seuil de discontinuité a été mesuré par C. H. Bamford (1) en 1939, qui trouva 35 mm Hg, puis plus récemment, en 1945 par Frank E. Scott, John J. Burns et B. Lewis (2) qui trouvèrent 12 mm. L'un d'entre nous et H. Guenebaut (3) extrapolant les résultats expérimentaux qu'ils obtenaient avec de l'hydrazine à 97-98 % contenant un peu d'eau, trouvèrent tout dernièrement 38 mm comme valeur calculée de cette limite.

Une telle dispersion dans ces valeurs nécessitait une vérification. Un appareillage convenable (3) nous a permis, à une température déterminée, d'introduire une tension mesurable de vapeur d'hydrazine dans un ballon de 100 cm^3. On amorce la décomposition à l'aide d'une étincelle électrique. L'expérience nous a alors donné à 95° C, 39 mm Hg comme valeur du seuil d'autodécomposition de la vapeur anhydre d'hydrazine. Ce résultat est en accord avec la première détermination faite par Bamford, mais contraste avec le chiffre des expérimentateurs du « Bureau of Mines ». Il n'est guère possible de justifier le résultat aussi faible obtenu par ces derniers, sans admettre la présence de très faibles quantités d'air ayant donné lieu à une déflagration.

L'un d'entre nous et H. Guenebaut avaient, en outre, expérimentalement constaté que l'effet inhibiteur d'un gaz chimiquement inerte sur l'hydrazine comme l'azote, l'argon ou l'hydrogène, était lié au rapport de sa conductibilité calorifique à sa chaleur spécifique et variait dans le même sens. Cette constatation se vérifie de nouveau avec le butane. Le même appareillage que précédemment (3) nous permet d'introduire dans le récipient d'essai des pressions partielles connues d'hydrazine anhydre et de butane commercial. L'effet inhibiteur observé est beaucoup plus intense avec le butane qu'avec l'hydrogène. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus a permis de tracer le diagramme d'inflammabilité (ce terme étant utilisé au sens large du mot, puisqu'il n'y a pas à proprement parler inflammation, mais décomposition de l'hydrazine) de mélanges d'hydrazine et de butane. La courbe sépare le plan du diagramme en deux régions : un point quelconque du plan situé à gauche de la courbe correspond à un mélange tel que la décomposition de l'hydrazine, même amorcée en un point, ne puisse se propager à l'ensemble du mélange.

On constate ainsi, puisqu'à 100° C il suffit d'une pression partielle de 96 mm Hg de butane, pour empêcher toute décomposition de la pression de vapeur saturante de l'hydrazine (460 mm Hg) qu'un mélange à cette température et sous la pression atmosphérique de butane et d'hydrazine, qui est, au plus, saturé d'hydrazine et qui contient par conséquent au moins 300 mm de butane, est nécessairement stable. Or, lorsqu'on prépare

de l'hydrazine anhydre en distillant un mélange d'hydrate d'hydrazine avec de la baryte ([4]), de la soude, de la potasse ([5]) ou de la chaux ([6]), la phase vapeur est continuellement instable (sauf à opérer sous un vide inférieur à 40 mm Hg, avec toutes les complications que cela implique) et l'opérateur est à la merci d'une décomposition brutale de cette phase vapeur, avec les dangers que cela représente.



Par contre, il est possible d'opérer à la pression atmosphérique sans aucune précaution, en entraînant par un courant de butane, l'hydrazine qui s'évapore petit à petit. Le mélange en proportion convenable de déshydratant et d'hydrate d'hydrazine est alors placé dans un bain-marie à 100° C et l'on entraîne l'hydrazine anhydre par un courant lent de butane qui traverse toute la masse pulvérulente. D'excellents rendements ont été ainsi obtenus, permettant de récupérer jusqu'à 96 % de l'hydrazine initiale ajoutée sous forme d'hydrate; l'opération a lieu en deux temps : dans une première opération on part d'hydrazine à 63 % (hydrate d'hydrazine) que l'on traite avec 1,5 fois le poids de chaux CaO théoriquement nécessaire pour enlever toute l'eau sous forme de $Ca(OH)_2$; l'entraînement, conduit comme il a été dit précédemment, donne toute l'hydrazine mais à 95-96 % seulement de pureté. Il faut une seconde distillation dans les mêmes conditions pour enlever toute l'eau. On obtient ainsi de l'hydrazine rigoureusement anhydre avec pratiquement toute

l'hydrazine initialement contenue dans l'hydrate. De l'hydrazine anhydre peut d'ailleurs être préparée en une seule fois, en traitant l'hydrate avec quatre à cinq fois plus de chaux vive qu'il n'en faut pour enlever toute l'eau, mais alors le rendement dépasse péniblement 75 % et une certaine quantité d'hydrazine initiale ne peut être délogée de la chaux partiellement éteinte.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) *Trans. Far. Soc.*, 35, 1939, p. 1239-1241.

(2) Rapport 4.460, U. S. Bureau of Mines, 1949.

(3) G. Pannetier et H. Guenebaut, *Bull. Soc. Chim.*, n° 121, 1956, p. 700.

(4) Curtius et Schulz, J. Prakt, *Chem.*, 42, (2), 1890, p. 521-549; Lobry de Bruyn, *Ber.*, 29, 1896, p. 770; Hale et Shetterly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, n° 12, 1911, p. 1073.

(5) Raschig, *Ber.*, 43, 1910, p. 1927; Smith et Howard, *Org. Syn.*, 24, p. 63.

(6) G. Pannetier et R. de Hartoulari, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la catalyse hétérogène des réactions de combustion.* Note de Mme **Jacqueline Hasid**, MM. **Michel Destriau**, **Henri James**, **Boris Imelik** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

On peut étudier un grand nombre de réactions de combustion des mélanges gazeux en présence de solides de texture connue et ayant une action aussi spécifique que possible. Exemples de la combustion du propane dans l'oxyde azoteux et du cyanogène dans l'air.

1. Un grand nombre de réactions en phase gazeuse homogène sont sensibles à la nature de la surface de l'enceinte dans laquelle est réalisée la réaction. On étudie généralement l'influence des parois du récipient de réaction en faisant varier soit le rapport de sa surface à son volume, soit sa nature (physique ou chimique), soit encore en recouvrant sa surface interne (qui est le plus souvent en silice fondue ou en verre pyrex) d'une couche aussi mince et homogène que possible d'un composé chimique dont on veut étudier l'influence (chlorure de potassium, alumine, noir de carbone, etc.). Les modifications des constantes de la réaction provoquées par la paroi ainsi traitée permettent souvent d'estimer le rôle et l'importance de celle-ci dans le mécanisme de la réaction étudiée.

On peut cependant formuler certaines critiques à cette méthode très utilisée aussi bien dans le passé que dans des recherches récentes. Une des plus importantes à notre avis est le manque de définition de l'état des solides employés. L'activité d'un solide est en effet souvent liée à sa texture, indispensable à connaître pour assurer une reproductibilité convenable des expériences et permettre une interprétation des résultats. Il y a donc lieu de définir un tel solide à l'aide des méthodes aujourd'hui classiques dans le domaine de l'étude

de l'état solide et de la cinétique hétérogène. De plus les expériences exécutées jusqu'ici n'ont généralement pas été faites avec des solides choisis pour leur activité spécifique. En introduisant dans un récipient de réaction, des solides dont on connaît la texture et dont l'action est aussi spécifique que possible, il doit être possible de disposer d'une méthode de recherche plus efficace que le procédé habituel. De la sorte on doit non seulement obtenir une meilleure reproductibilité des expériences, mais encore pouvoir étudier avec plus de certitude, en plus de l'influence des parois, certaines étapes de la réaction.

2. La première réaction que nous ayons ainsi étudiée est celle de la combustion du propane dans l'oxyde azoteux. Nous avons d'abord constaté qu'en phase homogène les pressions limites d'explosion des mélanges $C_3H_8 - N_2O$ sont supérieures à celles des mélanges propane-air correspondants. Il était intéressant de préciser l'étape initiale de cette réaction. On peut supposer, d'après l'allure des courbes d'enregistrement de la pression en fonction du temps obtenues dans différentes conditions expérimentales, qu'elle consiste en une dissociation de l'oxyde azoteux en ses éléments. Les limites d'explosion doivent alors être essentiellement fonction de la vitesse et du degré de dissociation de l'oxyde azoteux. En utilisant un catalyseur spécifique de la dissociation de N_2O on devrait abaisser les pressions limites d'explosion au-dessous des valeurs qu'elles ont en absence de masse de contact. L'oxyde de nickel nous a semblé convenir pour ces expériences. Ses propriétés étant bien connues, nous avons préparé un catalyseur d'activité convenable en calcinant un carbonate basique de nickel et en stabilisant l'oxyde formé à la température la plus élevée que nous envisagions devoir être atteinte au cours des expériences de combustion. Un tel traitement est nécessaire pour éviter toute altération ultérieure du catalyseur sous l'action combinée du vide et de la température. Le catalyseur ainsi préparé répond à la composition stœchiométrique et sa surface est d'environ 2 m^2/g. Il est introduit sous forme de grains de 1 à 2 mm environ à raison de 0,5 g pour un récipient de réaction cylindrique de 8 cm de longueur et de 20 mm de diamètre. Sous cette forme le catalyseur présente un certain nombre d'avantages (nettoyage aisé du réacteur, détermination facile du poids exact de l'oxyde de nickel employé, bonne définition de celui-ci, etc.) par rapport à une substance pulvérulente répartie uniformément sur les parois du récipient de réaction. On pourrait cependant craindre une action localisée du catalyseur introduit sous forme de grains. Mais l'expérience nous a montré que si l'activité de la masse de contact est convenablement choisie une telle influence ne se manifeste pas.

En opérant dans les conditions ainsi définies nous avons observé, comme nous l'avions supposé, un abaissement des pressions limites d'explosion par rapport à celles déterminées en absence de catalyseur. Cet abaissement est d'autant plus important que les mélanges sont plus riches en oxyde azoteux. L'effet catalytique diminue ou s'annule aux températures assez élevées pour

que la dissociation de N_2O soit de toute manière totale en un temps suffisamment court. Ces résultats confirment donc bien que les limites d'explosion des mélanges $C_3H_8 — N_2O$ dépendent essentiellement de la vitesse et du degré de dissociation de l'oxyde azoteux.

3. Une seconde série d'expériences est relative à la combustion du cyanogène dans l'air, déjà étudiée par l'un de nous ([1]), qui a montré que la réaction se produit en trois étapes : 1, dissociation du cyanogène, catalysée par les parois du récipient; 2, oxydation en oxyde de carbone du radical CN provenant de la dissociation précédente; 3, oxydation de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique, réaction à la fois consécutive et compétitive de la précédente. D'autre part, l'existence du phénomène des flammes à longs retards que présente la combustion du cyanogène au-dessous de certaines limites d'explosion a été expliquée quantitativement par l'action inhibitrice du cyanogène sur la combustion explosive de l'oxyde de carbone produit durant la réaction lente de combustion du cyanogène. On peut donc supposer que s'il est possible d'accentuer l'action de la paroi ou d'accélérer la dissociation du cyanogène avec un catalyseur convenable, ou encore d'éliminer le cyanogène inhibiteur des flammes à longs retards, celles-ci devraient apparaître bien plus rapidement.

Pour cette étude le gel de silice a été choisi comme masse de contact. Des expériences préliminaires ont en effet montré que ce gel adsorbe le cyanogène à des températures voisines de celles utilisées pour les expériences de combustion. Enfin il présente l'avantage d'avoir la même composition chimique que la chambre de réaction, exception faite de faibles quantités d'eau entrant dans la constitution du gel. On peut alors espérer obtenir quelques précisions sur l'action des parois, bien que nous ne nous dissimulions pas que la nature de la surface d'un verre de silice soit très différente de celle du gel. On sait d'ailleurs que de tels gels peuvent avoir une réactivité propre et différente de celle de la silice fondue. Le gel utilisé avait une structure amorphe, une surface de 670 m^2/g et un volume poreux de 0,58 cm^3/g avec des pores d'une taille moyenne de 17 Å. On en introduisait 1 à 2 g dans un récipient de réaction cylindrique de 12,5 cm de longueur et 30 mm de diamètre. Dans ces conditions et comme nous l'avions supposé, les retards des flammes à longs retards sont considérablement réduits, leur apparition étant, suivant la pression et la température, 50 à 100 fois plus rapide qu'en absence de catalyseur.

Les résultats quantitatifs de ces expériences, ainsi que leur analyse approfondie feront l'objet de publications ultérieures. Cependant les résultats précédents nous paraissent suffisants pour montrer l'intérêt que présente l'emploi de solides convenablement choisis et dont l'activité doit être modérée et aussi sélective que possible, afin d'apporter de nouveaux renseignements dans l'étude de certaines réactions en phase gazeuse homogène.

([1]) H. JAMES, *Thèses*, Paris, 1955.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation des alcanoates de cobalt bivalent.* Note de MM. **Pierre Dupuy** et **Claude Moreau**, présentée, par M. Paul Pascal.

Une méthode précédemment mise au point pour obtenir les termes supérieurs de la série, a été modifiée et adaptée à la préparation des autres termes permettant ainsi de compléter cette série.

Les sels de cobalt des acides gras supérieurs, de formule $(C_nH_{2n+1}COO)_2Co$ ont été préparés par l'un d'entre nous (1) avec un degré de pureté satisfaisant en utilisant la réaction suivante :



$$\text{(A)}\qquad CoCl_2 + 2NH_3 + 2C_nH_{2n+1}COOH = (C_nH_{2n+1}COO)_2Co + 2NH_4Cl.$$

Les sels obtenus étant, pour n supérieur à 11, beaucoup plus solubles dans l'éthanol pur à chaud qu'à froid et la solubilité du chlorure d'ammonium étant sensiblement constante, il avait été possible d'utiliser cette propriété pour les séparer.

Par contre pour n inférieur à 11 les termes de cette série sont déjà très solubles à froid dans l'éthanol ce qui rend la séparation plus complexe.

La préparation décrite ici permet de pallier à cet inconvénient.

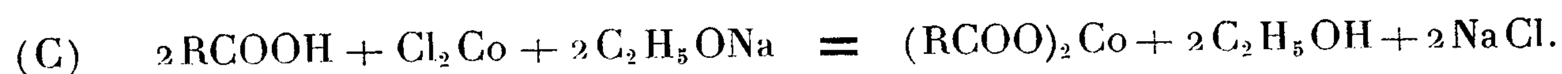
a. Principe. — La réaction utilisée est du même type que (A). On peut l'écrire plus généralement



$$\text{(B)}\qquad CoCl_2 + 2M + 2RCOOH = 2MCl + (RCOO)_2Co + 2H.$$

Cette réaction est effectuée dans un monoalcool simple où seul le chlorure MCl est insoluble.

Dans le cas présent M = Na ; le sodium est introduit sous forme d'éthylate. La réaction devient



$$\text{(C)}\qquad 2RCOOH + Cl_2Co + 2C_2H_5ONa = (RCOO)_2Co + 2C_2H_5OH + 2NaCl.$$

b. Mode opératoire. — Pratiquement on utilise l'éthanol comme milieu réactionnel après avoir dissous le chlorure de cobalt anhydre, obtenu à partir du chlorure hexahydraté par chauffage prolongé à 140° en atmosphère sèche. On introduit successivement en agitant :

— le sodium sous forme d'éthylate fraîchement préparé ;

— l'acide gras préalablement dissous dans l'éthanol.

On opère avec les proportions stœchiométriques indiquées par la réaction (C); il est commode d'utiliser 1/10e de mole de $CoCl_2$: le volume total d'éthanol doit être minimum afin de réduire la quantité de chlorure de sodium qui passe dans le filtrat (la solubilité du chlorure de sodium dans l'éthanol pur est de l'ordre de 0,06 %).

La réaction est immédiate même à froid; on se débarrasse du précipité de chlorure de sodium par décantation et filtration; on isole ensuite le sel de cobalt du filtrat en chassant l'éthanol par une distillation sous pression réduite. On sèche le produit sous vide.

c. Résultats :

Alcanoates.	Co trouvé (%).	Co calculé (%).
$(C_3H_5O_2)_2Co$	28,2	28,8
$(C_4H_7O_2)_2Co$	25,4	25,4
$(C_5H_9O_2)_2Co$	23,2	22,58
$(C_6H_{11}O_2)_2Co$	20,0	20,4
$(C_8H_{15}O_2)_2Co$	17,0	17,08
$(C_9H_{17}O_2)_2Co$	15,4	15,8
$(C_{10}H_{19}O_2)_2Co$	14,1	14,68

En conclusion, la méthode proposée est particulièrement facile à mettre en œuvre et n'exige pas d'autres précautions qu'une pesée soignée des réactifs. La séparation des sels est simple. On peut d'ailleurs remplacer l'éthanol par le propanol normal ou l'isopropanol (solubilité du chlorure de sodium dans l'isopropanol 0,002 %) afin de diminuer le pourcentage déjà très faible de chlorure de sodium présent dans les alcanoates. Par contre l'emploi des alcools butyliques et amyliques conduit à un milieu réactionnel trop visqueux et difficile à manipuler.

Enfin cette méthode est susceptible d'être généralisée et elle peut notamment conduire à la préparation des sels d'acides gras de certains autres métaux ainsi qu'il le sera exposé dans une prochaine publication.

(1) J. Amiel et C. Moreau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 514.

GÉOLOGIE. — *Contribution à la connaissance de la géologie des Établissements français d'Océanie.* Note de M. **Edgar Aubert de La Rüe**, présentée par M. Paul Fallot.

De nombreux auteurs ont fait connaître la nature complexe des laves qui ont édifié les différentes îles volcaniques de la Polynésie française. Une mission d'études, confiée en 1955 par l'Inspection générale des Mines et de la Géologie du Ministère de la France d'Outre-Mer, m'a permis de préciser la répartition de ces laves et des masses intrusives qui leur sont associées.

A Tahiti, de nouveaux affleurements de roches grenues alcalines, allant des syénites néphéliniques aux théralites, ont été reconnus le long du torrent Vainavenave, affluent de droite de la Papenoo, à 4 km environ au Nord-Est du piton d'Ahititera, où ces roches étaient précédemment connues en place au milieu des basaltes. Il y a lieu de signaler aussi, dans le lit de la Papenoo, des galets roulés d'une brèche volcanique basique verdâtre, épidotisée, ayant le

caractère d'une spilite. Ceci laisse penser qu'il existe au centre de Tahiti des laves, insoupçonnées jusqu'ici, appartenant à une série nettement plus ancienne que les grands épanchements basaltiques ayant édifié cette île et considérés comme pléistocènes ([1]). A Moorea, une intrusion de gabbro à biotite a été reconnue au milieu des basaltes dans le haut de la vallée d'Oponu, au fond du grand cratère central.

Dans le groupe des îles Sous-le-Vent, Huahine Nui et Huahine Iti, contiguës et prises dans le même récif-barrière, forment deux centres volcaniques indépendants. Des phonolites constituent dans la première trois massifs distincts, dont le plus typique est le cône tronqué du mont Tapu (426 m), se dressant dans le Nord-Est. Un second massif, surbaissé (180 m) se situe juste au Nord de Fare, tandis que le dernier, également peu élevé, s'allonge du fond de la baie de Cook à la baie de Marœ. Des galets indiquent que d'autres affleurements de phonolite, plus restreints, existent probablement dans les hauteurs dominant au Nord la baie de Faie. Quant à Huahine Iti, seule sa pointe méridionale, à l'Ouest de Parea, est de nature phonolitique. La relation entre ce type de lave et les basaltes à olivine, qui forment la masse principale des deux îles jumelles n'apparaît pas clairement. En se fondant sur leur seul degré d'érosion, il semble que ces derniers soient antérieurs.

A Raiatea, les éruptions de trachyte phonolitique et de phonolite ont eu beaucoup d'ampleur dans le Nord de l'île et semblent, ici aussi, plus jeunes que les épanchements basiques voisins. En plus des deux volcans très remarquables de l'Orataio (388 m) et du Tapioi (350 m), se dressant respectivement au Sud et à l'Ouest d'Uturoa, et des affleurements déjà connus de l'extrémité Nord de Raiatea, il y a lieu d'indiquer l'existence de trachytes phonolitiques dans la zone montagneuse médiane de l'île, au Nord du Temehani, dans la vallée d'Avera rahi, à l'entrée de la baie de Faaroa (Pointe Opeha) et enfin dans celle de Hotu Pohu. En dehors de cette dernière masse, les laves de ce type semblent manquer au Sud d'une ligne allant du fond de la baie de Faaroa à Tevaitoa sur la côte opposée.

Une intrusion de gabbro doléritique micacé, riche en magnétite, a été observée au milieu des basaltes de la cuvette de Faaroa, celle-ci occupant vraisemblablement l'emplacement d'un ancien et très vaste cratère. Un gabbro du même type, plus mélanocrate, affleure au fond de la baie de Hamene, au cœur de l'île voisine de Tahaa, là où devait primitivement se trouver le cratère central.

En ce qui concerne Maupiti, il y a lieu de mentionner le développement des brèches d'explosions basaltiques à l'extrémité orientale de l'île au pied du mont Anaiu. Pas plus que les formations volcaniques semblables rencontrées en d'autres îles comme Tahiti, Moorea, Hiva Hoa et Rurutu, ces matériaux pyroclastiques ne m'ont livré la moindre enclave intéressante, provenant de la profondeur et susceptible d'indiquer la présence d'un socle ancien.

Aux îles Marquises, mes recherches ont porté principalement sur Hiva Hoa où le mont Ootua (800 m), qui en occupe la partie centrale, correspond à un puissant massif de trachyte andésitique à biotite. Des galets d'une lave assez semblable ont été récoltés en petit nombre sur la plage d'Atuona, provenant d'affleurements encore inconnus, probablement des dykes recoupant les reliefs basaltiques escarpés, délimitant un ancien et gigantesque cratère, situés juste au Nord. Non loin d'Atuona, dans la partie moyenne de la vallée d'Atikua, ouverte dans ce cratère, affleure parmi les basaltes, qui sont les laves dominantes de toute la partie Ouest d'Hiva Hoa, une andésite à biotite, claire et porphyrique, légèrement pyriteuse.

Dans le groupe des îles Australes, il est intéressant de signaler pour la première fois la présence d'une phonolite, visible sur la côte Nord de Raivavae, un peu à l'Ouest d'Anatonu.

Rurutu, de même que les îles voisines de Tupuaï et Rimatara, est essentiellement de nature basaltique. A Rurutu, toutefois, contrairement aux autres îles Australes, les éruptions, pour une large part de nature sous-marine, ont été accompagnées de phénomènes explosifs violents, qui ont donné lieu à la formation de brèches et de tufs palagonitiques fort développés et localement très riches en blocs calcaires provenant de dépôts (pliocènes?) existant sur le fond de l'océan. En dehors de certaines coulées très riches en olivine, les laves de Rurutu correspondent généralement à des basaltes microlitiques affectant un débit prismatique grossier.

Le volcanisme ne se manifeste plus, dans toutes les îles envisagées, que sous la forme très atténuée d'émanations de gaz carbonique, accompagnant quelques sources minérales froides (vallée de la Papenoo à Tahiti, vallée de Faaroa à Raiatea, et connues aussi aux Marquises à Hiva Hoa et Nuku Hiva. Elles sont accompagnées, dans cette dernière île, par de légers dégagements d'hydrogène sulfuré et des dépôts de soufre à Fatu Eki, à l'Ouest d'Atuona.

(1) HOWEL WILLIAMS, *Geology of Tahiti, Moorea, and Mayao;* B. BERNICE BISHOP, *Museum, Bull.*, 105, Honolulu, 1933, p. 12.

OCÉANOGRAPHIE. — *Influence des échanges thermiques, de la précipitation et de l'évaporation sur la circulation générale dans les océans.* Note (*) de M. **KENZO TAKANO**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si l'on tient compte de la diffusion turbulente de densité et du changement de masse dû à la précipitation et à l'évaporation, on peut calculer l'importance des termes complémentaires qui s'introduisent ainsi dans les équations du transport de masse. Ces termes sont faibles devant ceux provenant de la force d'entraînement du vent.

L'équation de continuité s'écrit, compte tenu de la diffusion turbulente de

densité,

$$(1)\qquad \frac{\partial}{\partial x}(\rho u)+\frac{\partial}{\partial y}(\rho v)+\frac{\partial}{\partial z}(\rho w)=A_h\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\rho+A_v\frac{\partial^2\rho}{\partial z^2},$$

dans laquelle u, v et w désignent les trois composantes de la vitesse, ρ la densité, A_h et A_v les coefficients de turbulence.

L'intégration de la relation (1) depuis la surface jusqu'au fond donne

$$(2)\qquad \frac{\partial M_x}{\partial x}+\frac{\partial M_y}{\partial y}=A_h\int_s^f\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\rho\,dz+\left[A_v\frac{\partial\rho}{\partial z}\right]_s^f,$$

où $M_x=\int_s^f\rho u\,dz$, $M_y=\int_s^f\rho v\,dz$, s et f désignent respectivement la surface et le fond.

Dans le second membre de l'équation (2), on peut supposer le premier terme négligeable; le second disparaît au fond, et si l'on tient compte du changement de masse dû à la précipitation (P) et à l'évaporation (E) (on néglige l'apport de l'eau des fleuves), il vient en surface :

$$(3)\qquad \frac{\partial M_x}{\partial x}+\frac{\partial M_y}{\partial y}=-\left[A_v\frac{\partial\rho}{\partial z}\right]_s+P-E.$$

Les équations du mouvement s'écrivent

$$(4)\qquad \begin{cases} A_h\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}\right)u+A_v\dfrac{\partial^2 u}{\partial z^2}+\lambda v=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial p}{\partial x},\\ A_h\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^3}{\partial y^2}\right)v+A_v\dfrac{\partial^2 v}{\partial z^2}-\lambda u=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial p}{\partial y},\end{cases}$$

p étant la pression, λ le paramètre de Coriolis et le système de coordonnées OX, OY et OZ étant orienté respectivement : Est, Nord et Nadir.

Les relations (4) permettent d'écrire, s'il n'y a pas de frottement au fond :

$$(5)\qquad A_h\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\left(\frac{\partial M_x}{\partial y}-\frac{\partial M_y}{\partial x}\right)+\frac{\partial\tau_x}{\partial y}-\frac{\partial\tau_y}{\partial x}+\lambda\left(\frac{\partial M_x}{\partial x}+\frac{\partial M_y}{\partial y}\right)+\beta M_y=0,$$

où τ_x, τ_y désignent les composantes de la force d'entraînement du vent et $\beta=(d\lambda/dy)$.

Les équations (3) et (5) se ramènent à

$$(6)\qquad A_h\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\left(\frac{\partial M_x}{\partial y}-\frac{\partial M_y}{\partial x}\right)+\beta M_y+\frac{\partial\tau_x}{\partial y}-\frac{\partial\tau_y}{\partial x}-\lambda\left(\left[A_v\frac{\partial\rho}{\partial z}\right]_s-P+E\right)=0,$$

et il suffit de comparer $\lambda([A_v(\partial\rho/\partial z)]_s-P+E)$ à $\partial\tau_x/\partial y$ pour estimer grossièrement l'importance des termes complémentaires.

En première approximation, la densité s'exprime par

$$(7)\qquad \rho=1-\alpha\theta+\gamma S,$$

d'où, à la surface de l'océan,

$$(8)\qquad A_v\left[\frac{\partial\rho}{\partial z}\right]_s=\alpha Q+\gamma S(P-E).$$

$\alpha (\neq 2.10^{-4})$ désigne ici le coefficient d'expansion thermique, θ la température, S la salinité, Q la quantité de chaleur cédée effectivement à la surface et γ une constante $(\neq 7,7.10^{-4})$.

La quantité de chaleur Q peut s'exprimer par la relation suivante :

$$Q = -LE + R_e - Q_h, \tag{9}$$

où L est la chaleur de vaporisation, R_e la quantité de chaleur reçue par rayonnements et Q_h la quantité de chaleur transmise à l'atmosphère principalement par convection.

En général, Q_h s'écrit :

$$Q_h = RLE. \tag{10}$$

R est le rapport de Bowen que nous pouvons supposer constant $(R = 0,1)$, puisque nous cherchons seulement des ordres de grandeur.

Nous avons utilisé les valeurs de Wüst (1) pour la précipitation et l'évaporation, celles de W. Schmidt (2) pour R_e et celles déduites d'une figure de W. H. Munk (3) pour la force d'entraînement du vent et obtenu dans l'Océan Pacifique les résultats qui figurent dans le tableau.

Latitude.	$\frac{\partial \tau_x}{\partial y}$ 10⁹ C. G. S.	$\kappa A_v \left[\frac{\partial \rho}{\partial z}\right]_s$ 10⁹ C. G. S.	$\lambda (P - E)$ 10⁹ C. G. S.
5° S	1,1	0,001	0,016
0°	2,0	0	0
5° N	−1,7	0,001	0,030
10° N	−4,1	0,002	0,003
15° N	1,2	0,001	−0,055
20° N	2,8	−0,001	−0,108
25° N	3,8	−0,003	−0,141
30° N	6,2	−0,004	−0,118
35° N	6,7	−0,006	−0,072
40° N	3,8	−0,01	−0,003

Ces résultats bien qu'approximatifs montrent que les termes dus à la diffusion turbulente de densité sont parfaitement négligeables, et que ceux dus au changement de masse restent faibles devant ceux qui proviennent de l'action du vent. Il est très difficile d'évaluer la quantité de chaleur que la surface de l'océan reçoit effectivement, ainsi que le changement de masse dû à la précipitation ou à l'évaporation. Cependant, ces résultats mettent en évidence l'importance relative des termes considérés, du moins si l'on s'en tient à des moyennes annuelles et si l'on admet que le phénomène est indépendant de la longitude.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) H. SVERDRUP et al., *The oceans*, 1942, p. 123.

(2) *Ann. Hydrogr. u. Mar. Meteor.*, 43, 1915, p. 111.

(3) *J. Met.*, 7, 1950, p. 82.

BOTANIQUE. — *Influence de l'éclairement sur l'évolution de la phyllotaxie chez la Capucine* (Tropæolum majus *L.*). Note (*) de M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Roger Heim.

L'évolution phyllotaxique de la Capucine présente, dans les conditions naturelles une certaine variabilité. Les expériences effectuées montrent que cette évolution est influencée par l'éclairement; lorsque ce dernier est suffisamment réduit, le sommet végétatif ne peut former un troisième centre générateur de feuilles.

Des recherches antérieures ([1]) nous ont montré que la tige principale de *Tropæolum majus* L. possède normalement deux puis trois hélices foliaires, et que l'évolution de la phyllotaxie présente, chez cette espèce, une certaine variabilité. Pour étudier cette évolution, il est commode de se baser sur l'architecture vasculaire. Nous distinguons, à partir des deux feuilles primordiales, les stades suivants, déjà décrits ([1]) : Architecture I, décalage des deux hélices. Stade bref. Architecture II, appelée précédemment « structure typique de la partie à deux hélices ». Architecture III, apparition d'une troisième hélice et évolution progressive de l'arrangement des traces folaires. Architecture IV, « structure typique de la partie à trois hélices ». Par suite de la régularité de la disposition des insertions, il est souvent impossible de connaître avec exactitude quelle est la première feuille de la troisième hélice. Au contraire, le moment de l'apparition de l'architecture IV peut être déterminé de façon précise.

Il nous a semblé que des modifications de l'évolution de la phyllotaxie pouvaient être dues à l'action de facteurs externes, et principalement à celle de l'éclairement; la grande sensibilité de la plante à l'égard de ce facteur (étiolement) est d'ailleurs bien connue. Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse en expérimentant sur des plantes *placées en conditions naturelles*. Nous nous sommes heurté à une difficulté : la réduction de l'éclairement doit être suffisamment grande, sinon les différences entre plantes traitées et témoins sont peu importantes; mais elle ne doit pas dépasser une certaine limite, car une réduction trop forte ne permet plus un développement suffisant; en d'autres termes, le facteur envisagé devient limitant.

Blackman et Wilson ([2]) ont étudié l'action de différentes intensités lumineuses sur le développement de *Tropæolum majus*, mais n'envisagent pas la phyllotaxie.

Matériel et méthodes. — Plusieurs variétés horticoles à fleurs simples ont été utilisées. Les graines sont semées en place, dans un jardin, le 15 mai 1955, et réparties en trois lots, de plus de 100 plantes chacun, placés dans les conditions suivantes : premier lot, en terrain découvert;

deuxième lot, à 1,50 m d'un mur exposé au Nord, à mi-ombre, sous le couvert d'un arbre; troisième lot, entre le même mur et une haie, à un éclairement très réduit. Une toile tendue à 1 m au-dessus des plantes intercepte la lumière solaire directe. Les lots 2 et 3 sont contigus, mais il a été nécessaire d'éloigner le lot 1, pour qu'il reçoive l'insolation maximum. Les valeurs de l'éclairement ont été mesurées périodiquement de juin à septembre. La cellule photoélectrique est placée au niveau des feuilles et dirigée verticalement. Les figures donnent l'allure générale des courbes

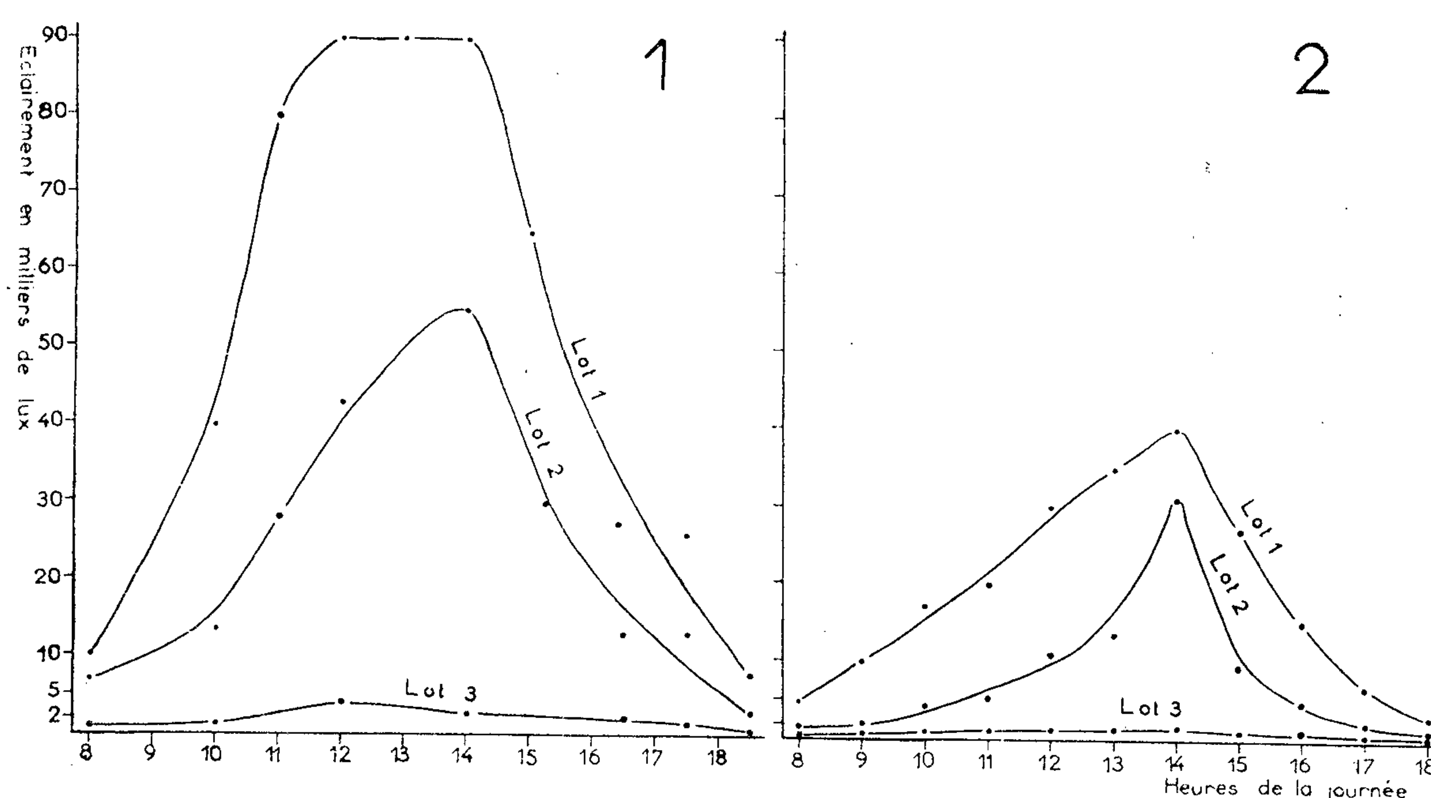


Fig. 1. — Variation de l'éclairement dans les trois lots au cours d'une journée du début d'août, par temps clair.

Fig. 2. — Variation de l'éclairement au cours d'une journée de fin septembre, par temps couvert.

de variation de l'éclairement dans les trois cas, au cours de deux journées caractérisées par des conditions météorologiques différentes. Pour les plantes à mi-ombre on s'est basé sur les valeurs moyennes de l'éclairement calculées à partir de plusieurs mesures effectuées en divers points. Dans le lot 3, l'éclairement n'est pas parfaitement homogène; on peut distinguer deux zones; la courbe donnée se rapporte à la zone la moins sombre qui a permis le meilleur développement. Pour l'examen des résultats, au début d'octobre, on a prélevé au hasard 45 échantillons dans chaque lot.

Résultats — 1. Les plantes du lot 3 sont étiolées : tiges minces, à entre-nœuds allongés, feuilles à limbe réduit et pétiole très long. Elles ont moins de feuilles que les plantes des deux autres groupes. Quelques individus possèdent moins de 15 feuilles et ne peuvent être utilement comparés avec ceux des lots 1 et 2. Les 45 échantillons étudiés ont été prélevés parmi des plantes ayant 15 feuilles ou plus, comme le montre le tableau I. (A titre de comparaison, dans le lot 1, le nombre de feuilles atteint est souvent

d'une cinquantaine et dépasse 80.) La ramification est peu développée. Les fleurs ne se forment pas; seul, un pied porte un unique bouton floral.

TABLEAU I.

Nombre de feuilles produites chez 45 échantillons du lot 3.

Nombre de feuilles	15–20	21–25	26–30	31–35	36–40
Nombre de plantes possédant ces feuilles	26	10	6	1	2

2. Dans le lot 3, le stade architecture IV n'est jamais atteint, le stade architecture III rarement (deux plantes sur les 45 examinées, chez lesquelles il apparaît avec les feuilles 25 et 26). Par contre, le stade architecture II est beaucoup plus développé que dans les deux autres groupes. Le sommet végétatif ne parvient donc pas à former un troisième centre générateur de feuilles. Au contraire, dans les autres lots, le stade architecture IV est atteint rapidement. Les tableaux II et III montrent d'ailleurs une différence entre les lots 1 et 2 : les plantes cultivés à découvert acquièrent plus rapidement leur troisième centre générateur que celles à mi-ombre, et l'apparition de l'architecture IV y est beaucoup plus précoce.

TABLEAU II.

Moment d'apparition du stade architecture IV chez les plantes cultivées à découvert (*lot* 1).

Il se produit le plus fréquemment au niveau des feuilles dont le numéro est en gras. (1 et 2 sont les feuilles primordiales).

Feuilles numéros	11	**12–14**	**15–17**	18–20	21–23	24–26	27
Nombre de plantes	1	13	17	7	3	2	1

1 tige passe de 2 à 4 hélices sans stade à 3 hélices.

TABLEAU III.

Moment d'apparition du stade architecture IV chez les plantes cultivées à mi-ombre (*lot* 2).

Feuilles numéros	13–14	15–17	**18–20**	**21–23**	24–26	28–30	31
Nombre de plantes	2	6	13	12	5	3	2

2 tiges ayant 33 et 40 feuilles sont toujours au stade architecture III.

Conclusions — 1. Ces résultats nous semblent montrer une action de l'éclairement sur l'évolution de la phyllotaxie, et par conséquent le fonctionnement du sommet végétatif chez *Tropæolum majus*.

2. Nos expériences, effectuées dans le but d'expliquer des faits observés dans la nature, ont un caractère essentiellement écologique. L'appréciation des différences d'éclairement est rendue difficile par les variations de l'état atmosphérique ou le jeu de l'ombre et de la lumière (lot 2). Entre le lot 1 d'une part, les lots 2 et 3 d'autre part, il existe certainement des diffé-

rences microclimatiques qui peuvent influer sur les résultats. De plus, la durée de la période végétative est limitée en pleine terre, et ne permet pas aux plantes étiolées de former un nombre important de feuilles. Nous cherchons actuellement à préciser ces expériences, en utilisant des pièces lumineuses conditionnées à éclairement constant.

(*) Séance du 23 avril 1956.

([1]) *Rev. gén. Bot.*, 57, 1950, p. 478.

([2]) *Ann. Bot.*, 15, 1951, p. 389 et 78.

PHYSIOLOGIE. — *Étude des réactions nerveuses provoquées par les injections intraveineuses. Rôle de l'adrénaline et de divers médiateurs.* Note de MM. **Raymond Charonnat** et **Paul Lechat**, présentée par M. Léon Binet.

Un grand nombre de substances injectées dans les veines du Lapin à la fin d'une anesthésie de la cornée (obtenue avec une solution de chlorhydrate de cinchocaïne) provoquent un rappel d'anesthésie sans avoir elles-mêmes un pouvoir anesthésique. Ce phénomène, dans lequel l'adrénaline et d'autres médiateurs jouent un rôle, permet d'aborder l'étude du mécanisme des réactions souvent observées chez l'Homme.

Les cliniciens et les expérimentateurs ont depuis longtemps noté les sensations et les perturbations plus ou moins vives qui suivent certaines injections intraveineuses; parfois les chocs sont établis et renouvelés pour des fins thérapeutiques; la nature des perturbations est restée mystérieuse; les réactions anaphylactiques écartées, on peut dire que l'ensemble des recherches antérieures met en évidence l'ubiquité des substances qui déclenchent des réactions nerveuses et, comme facteurs favorisants, la concentration des solutions et surtout la vitesse d'introduction.

Le rappel d'anesthésie cornéenne chez le Lapin, que nous avons déjà utilisé dans plusieurs directions ([1]), ([2]), ([3]) nous paraît susceptible d'apporter ici un moyen d'analyse très fine et des informations précieuses.

1° De nombreuses substances administrées par voie veineuse à la fin de l'anesthésie d'un œil font apparaître une anesthésie secondaire plus ou moins forte sur cet œil et non sur l'autre s'il n'a pas été anesthésié auparavant; parmi elles figurent des substances à groupement énediol —(OH)C=C(OH)— : acide ascorbique, pyrocatéchol, acide gallique, apomorphine, etc.

2° Le groupement énediol n'est pas indispensable pour déterminer le rappel, mais à dose égale injectée, sa disparition élimine le pouvoir de rappel : l'acide déhydroascorbique, l'acide triméthylgallique sont inactifs.

3° Parmi les substances énedioliques les plus actives figurent l'adrénaline et la noradrénaline : 20 μg par kilogramme d'adrénaline. injectés en 30 s environ, provoquent un retour d'anesthésie qui atteint en général 18 à 30 % de l'anesthésie primaire.

4° Nous rappelons que l'effet de l'adrénaline est supprimé quand on injecte, quelques minutes avant celle-ci, 1 mg par kilogramme de chlorhydrate d'yohimbine; dans les mêmes conditions l'effet de la noradrénaline n'est pas, ou n'est que partiellement effacé ([2]).

5° L'effet des substances ayant un groupement ènediol est également supprimé par l'injection préalable de chlorhydrate d'yohimbine, ce qui laisse supposer qu'elles agissent par libération initiale d'adrénaline.

6° Parmi les substances dépourvues de groupement ènediol et susceptibles de provoquer un rappel d'anesthésie, beaucoup ont déjà été reconnues comme adrénalinogènes par l'étude de leur action sur la tension artérielle : chlorure de potassium, nicotine, chlorhydrate d'hordénine, iodométhylate de procaïne, etc. Toutes voient leur propriété de rappel supprimée ou quasi supprimée par l'injection préalable d'yohimbine, comme si la mise en jeu d'adrénaline était à la base de leur action.

7° Il existe un autre moyen de bloquer l'effet de l'adrénaline introduite dans les veines; c'est d'injecter en même temps, ou peu après, du chlorure ferrique qui engage d'abord l'adrénaline dans une combinaison complexe et ensuite l'oxyde progressivement; le chlorure ferrique, comme l'yohimbine, empêche l'action de rappel du fluorure de sodium (1 mg/kg), du chlorure de sodium hypertonique, ce dernier sel est la plus banale des substances auxquelles on attribue des incidents par administration intraveineuse.

8° L'adrénaline ne doit pas être le seul médiateur mis en jeu dans les réactions nerveuses qui se traduisent par un rappel d'anesthésie; l'emploi de doses de plus en plus fortes de substance rappelante n'augmente pas en général jusqu'à 100 % la proportion du rappel; il l'atténue souvent et dans certains cas (fluorure de sodium, caféine) la disparition du pouvoir de rappel s'accompagne de l'apparition d'un pouvoir antiadrénaline ; par exemple l'action de rappel de 20 μg par kilogramme d'adrénaline est diminuée par 1 mg/kg et annulée par 20 mg par kilogramme de fluorure de sodium.

9° Le niveau de l'effet de rappel dépend beaucoup de la vitesse d'infusion de la substance rappelante; en cela le rappel d'anesthésie est bien l'image des phénomènes de choc dont il apparaît comme une manifestation précoce et discrète.

La technique utilisée par nous permettra de rechercher les autres médiateurs en jeu et de localiser leur origine.

Les observations qui viennent d'être réunies permettent d'interpréter bien des faits disparates : augmentation de l'effet de rappel avec la température qui est assez caractéristique de l'adrénaline, hypertension qui précède l'hypotention consécutive à certaines injections intraveineuses ([4]), ([5]), hyperglycémie provoquée par des solutés hypertoniques ([6]).

(1) R. CHARONNAT et P. LECHAT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2024.
(2) R. CHARONNAT et P. LECHAT, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 268-270.
(3) R. CHARONNAT et P. LECHAT, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1360-1362.
(4) S. HIRSHFELD, H. T. HYMAN et J. J. WANGER, *Arch. Internal. Med.*, 47, 1931, p. 259-287.
(5) T. GAYET-HALLION, L. CUNY et D. QUIVY, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 1556-1560.
(6) R. HAZARD, C. VAILLE et Y. CAGNAUX, *J. Phys. Chem.*, 26, 1937, p. 101-105.

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la durée du jour sur l'activité sexuelle du Chardonneret mâle.* Note de M. **LÉON VAUGIEN**, présentée par M. Léon Binet.

Le Chardonneret — *Carduelis elegans* (L. S.) — présente un cycle sexuel nettement défini. Les poids testiculaires moyens relevés au cours de chasses échelonnées sont les suivants : 1 à 3 mg de septembre à avril; 52 mg en avril; 110 à 160 mg en mai et juin; 82 mg en juillet; 3 mg en août. La régression saisonnière apparaît dans la seconde moitié de juillet, tandis que s'installe la mue annuelle qui est totale.

En vue de mettre en évidence le rôle de la durée du jour sur le cycle saisonnier de cet oiseau, 38 mâles, prélevés sur un lot capturé en automne, furent exposés 16 h par jour, dès la fin de décembre, à la lumière blanche émise par un tube fluorescent de 40 W. Les six mâles sacrifiés au vingtième jour, accusaient déjà une réponse importante : le poids moyen des deux testicules était passé de 1,6 à 73 mg (extrêmes : 53 — 102 mg). Après un mois d'illumination, les glandes génitales atteignaient 94 mg (extrêmes : 68 — 127 mg). Les coupes histologiques ou les frottis révélaient de nombreux faisceaux de spermatozoïdes. Notons que, dès le huitième jour, les mâles, jusqu'ici presque silencieux, reprirent leurs ritournelles joyeuses dont la force et l'étendue s'accentuèrent par la suite; de même, la vivacité, l'entrain, le port des captifs soulignaient le changement physiologique qui venait de s'accomplir.

Une autre expérience confirme la nécessité d'une longueur suffisante des jours pour le déroulement de l'activité sexuelle. Fin janvier, huit des mâles illuminés furent astreints à 7 h quotidiennes de lumière. Au quinzième jour, l'autopsie de quelques mâles révélait une décroissance de moitié environ du poids testiculaire; la régression était complète chez les autres mâles, après trois semaines, comme le témoignait l'aspect de repos des tubes revêtus d'une assise de noyaux sertoliens petits et irréguliers. La mue ne se manifesta pas dans cette expérience.

La poursuite de l'éclairement artificiel ne put cependant entretenir longtemps l'activité sexuelle. Les prélèvements effectués en mars indiquaient déjà un fléchissement notable du poids de la gonade et, chez les cinq mâles sacrifiés au début d'avril, les testicules, amenuisés à quelques milligrammes, offraient des images histologiques de repos. A ce moment, la présence de quelques

rémiges en régénération, au centre de l'aile, annonçait la mue du plumage qui fut suspendue plusieurs fois par l'injection de propionate de testostérone.

Les modifications périodiques de la fonction gonadotrope hypophysaire paraissent régler ces phénomènes car l'injection d'une gonadostimuline, la gonadotrophine sérique de Jument gravide, entraîne toujours la croissance des testicules du Chardonneret. Cet effet peut être obtenu, tant en automne qu'en hiver, par l'injection intramusculaire de 100 U. I., tous les trois ou quatre jours, pendant trois semaines. Ainsi, en octobre, le poids testiculaire s'élève de 1,5 à 47 mg (extrêmes : 32-60 mg) et la présence des spermatozoïdes s'observe dans les testicules et dans les pelotons terminaux des canaux déférents. Si la mue est inachevée, elle se trouve bientôt stoppée.

En conclusion :

a. l'illumination artificielle du Chardonneret, durant le repos sexuel d'hiver, induit le développement complet des testicules;

b. la réduction consécutive de l'éclairement à 7 h journalières entraîne une nouvelle régression des glandes génitales;

c. la poursuite de l'illumination ne peut maintenir l'activité sexuelle au-delà de quelques mois : l'oiseau atteint une « période réfractaire » d'insensibilité à la lumière durant laquelle se développe la mue du plumage;

d. l'injection de gonadotrophine équine, à n'importe quelle époque du repos sexuel, rétablit la fonction testiculaire et interrompt la mue en cours;

e. le cycle sexuel du Chardonneret apparaît dirigé par les modifications gonadotropes du milieu intérieur, elles-mêmes contrôlées par les conditions d'éclairement;

f. l'influence de la lumière semble comporter, comme chez le Moineau domestique, d'abord la stimulation du mécanisme gonadostimulant — dans lequel est impliquée la fonction préhypophysaire — puis son épuisement qui aboutit à la « période réfractaire ».

J'ai obtenu des résultats analogues avec les mâles de plusieurs espèces : Cini, Linote, Pinson [1], Bruant jaune, Verdier. Ces faits sont en accord avec ceux déjà signalés par divers auteurs chez un autre nidicole, le Moineau domestique.

Mes expériences corroborent les recherches fondamentales de J. Benoit et ses collaborateurs par lesquelles ces auteurs ont montré l'importance de la lumière et le rôle primordial de la préhypophyse dans le déterminisme du cycle sexuel du Canard.

[1] Contrairement aux résultats de Sluiter et van Oordt (1949), la gonadotrophine équine rétablit la spermatogénèse du Pinson.

ZOOLOGIE. — *Les éléments neurosécréteurs de la masse nerveuse et leur cycle d'activité chez les Aranéides.* Note (*) de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des cellules neurosécrétrices ont été signalées dans le système nerveux central des Aranéides ([1]), ([2]), leur étude vient de faire l'objet d'un Mémoire important ([3]). L'examen microscopique approfondi de la masse nerveuse de quelques familles d'Araignées indigènes (Agélénidés, Pisauridés, Lycosidés, Salticidés, Aranéidés, Argiopidés, Pholcidés, Thomisidés, Clubionidés, Dictynidés, Sicaridés) nous amène à distinguer maintenant deux types d'éléments neurosécréteurs.

Techniques. — Les animaux ont été fixés soit au liquide de Flemming, soit au liquide de Helly, puis inclus à la celloïdine-paraffine. Les coupes de 5 ou de 7,5 μ ont été colorées soit à l'hématoxyline ferrique, soit à une coloration trichrome (Masson-Foot ou Prenant); quelques-unes ont été traitées par l'hématoxyline chromique-phloxine suivant Gomori, après fixation au Bouin.

Nous distinguons tout d'abord des éléments périphériques, répartis à la partie superficielle de l'écorce ganglionnaire que nous appellerons : *cellules neurosécrétrices du groupe A*, puis d'autres éléments neurosécréteurs, situés généralement à la limite interne entre le neuropile et l'écorce ganglionnaire, que nous dénommerons : *cellules neurosécrétrices du groupe B.*

Les cellules neurosécrétrices du type *A* correspondent à la conception histologique classique que l'on se fait des cellules neurosécrétrices; ce sont précisément les seules qui aient été étudiées jusqu'à présent. Nous tenons cependant à remarquer qu'entre nos mains, l'hématoxyline chromique de Gomori ne colore pas d'une façon typique les cellules A, qui manifestent par contre une très grande phloxinophilie; ce comportement rappelle celui de certaines cellules neurosécrétrices du ganglion sous-œsophagien des Limules, étudiées par B. Scharrer ([4]).

Les cellules neurosécrétrices du type *B* sont des cellules anguleuses d'aspect étoilé, à noyau rond rarement nucléolé; elles rappellent par leur aspect des cellules gliales (astrocytes); cependant, à la différence de ces dernières, leur cytoplasme est le siège d'une intense élaboration de granules, non plus fuchsinophiles, mais retenant essentiellement le vert lumière après le trichrome de Prenant. Les sécrétions migrent non plus vers l'extérieur du système nerveux mais vers le neuropile où l'on retrouve,

principalement à la périphérie de celui-ci, des amas de granulations identiques à ceux des cellules du type *B*.

Contrairement à ce que nous avions supposé à l'origine, les cellules neurosécrétrices du type *A* ne semblent pas jouer un rôle prépondérant dans le phénomène de la mue. L'étude histologique de larves et de nymphes [nous reprenons ici la nomenclature proposée par M. Vachon (5)] provenant de nos élevages de *Tegenaria* sp. (qui, de ce fait, nous étaient physiologiquement connues) ne nous a jamais montré d'images typiques de neurosécrétion en rapport avec le cycle d'intermue; en fait, les premières images caractéristiques apparaissent pendant le dernier stade nymphal, c'est-à-dire juste avant la mue imaginale. Comme la dernière stase nymphaire est en train de mûrir ses produits génitaux, on est en droit d'interpréter les phénomènes de neurosécrétion des cellules *A* comme intimement liés à l'activité des gonades chez les Aranéides. Les plus belles images de neurosécrétion apparaissent chez les imagos en pleine activité génitale (comme par exemple chez les mâles en quête de partenaire ou les femelles fécondées). Les plus belles figures que nous avons pu observer proviennent des coupes d'une femelle de *Dolomedes fimbriatus* Clerck porteuse d'un cocon; sur cet exemplaire, les flaques de produits de neurosécrétion baignent littéralement les cellules neurosécrétrices du ganglion chélicérien.

Chez les femelles, peu après l'ultime ponte de leur vie, chez les mâles, peu après la copulation, les manifestations de neurosécrétion disparaissent; les cellules du type *A* se vacuolisent et perdent leur fuchsinophilie; peu avant la mort physiologique de l'individu, des coupes pratiquées au niveau de ces cellules neurosécrétrices nous montrent des cellules comparables en tous points aux neurones voisins, seule l'importance de la membrane cellulaire permet de les distinguer.

Quant aux cellules neurosécrétrices du type *B*, elles sont actives pendant toute la vie de l'Araignée. Nous n'avons pu distinguer un cycle d'activité quelconque dans l'élaboration de leurs granules. Larves, nymphes et imagos présentent les mêmes images, c'est ce qui nous incite à considérer ces granulations comme des produits d'éléments non gliaux jouant un rôle (peut-être nourricier ?) dans le métabolisme du neuropile.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) M. Gabe, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1265.

(2) R. Legendre, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1267.

(3) M. Gabe, *Arch. anat. micr.*, 44, 1955, p. 351.

(4) E. et B. Scharrer, *Neurosekretion. In* von Müllendorff, *Handbuch der mikroskopischen Anatomie des Menschen*, 6, Berlin, 1954, p. 953.

(5) *Bull. Mus. Hist. nat.*, 25, 1953, p. 294.

ÉVOLUTION. — *Morphologie divergente des* Potamogalinæ (*Mammifères Insectivores*) *en milieu aquatique*. Note de M. **Henri Heim de Balsac**, présentée par M. Maurice Caullery.

La découverte de *Potamogalinæ* nouveaux permet de constater, à l'intérieur d'un même phylum, des évolutions morphologiques divergentes, chez des espèces vivant pourtant dans un même milieu physique et géographique.

Depuis près d'un siècle, on ne connaissait sur le continent africain qu'un seul représentant des *Tenrecidæ* malgaches, *Potamogale velox* Du Chaillu, de mœurs aquatiques, hautement différencié et localisé à la région congolaise (*sensu lato*). En 1954, nous avons fait connaître ([1]), de la base du Mont Nimba, eu Guinée forestière, l'existence imprévue d'un genre nouveau de *Potamogalinæ* africain, *Micropotamogale lamottei*, remarquable par l'absence de caractères accusés, se rapprochant par là même de la souche hypothétique du groupe. Tout récemment, De Witte et Frechkop viennent de décrire, de la base du Ruwenzori, sous le nom de *P. ruwenzorii* ([2]), un troisième *Potamogalinæ* qui accuse, lui, une différenciation poussée, mais dirigée dans un sens tout à fait différent de celle de *P. velox*.

De ces découvertes se dégagent plusieurs faits d'une indéniable importance phylogénétique et évolutive : le premier est la persistance en Afrique continentale, non pas d'une seule espèce en quelque sortes égarée, mais d'un groupe de *Tenrecidæ* représentant plusieurs types morphologiques très différents, qui relient en fait *P. velox* aux *Oryzorictinæ* malgaches. Le second fait, d'un intérêt évolutif plus marqué encore, réside dans les modalités évolutives qu'il traduit chez les *Potamogalinæ*. En effet, les différences morphologiques évidentes des trois espèces actuellement connues montrent qu'à partir d'un type peu différencié (*M. lamottei*), voisin sans doute du type ancestral, deux évolutions morphologiques se sont produites, qui ne sont pas de simples stades d'une variation de même sens, mais, bien au contraire, des types d'évolutions particulières, portant sur des appareils différents.

Évolution des Potamogalinæ. — *P. velox*, seule espèce connue jusqu'en 1954 représentait, par son isolement et son hyperévolution, une forme énigmatique. Sorte de géant parmi les Insectivores, son appareil caudal constitue une godille natatoire d'un type probablement unique chez les Mammifères : ce ne sont pas seulement le tégument et le conjonctif superficiel qui sont modifiés, mais la musculature et les vertèbres ([3]). Ni les mains, ni les pieds, en revanche, n'ont évolué vers un type déterminé. Tout au plus remarque-t-on un léger repli cutané latéral, qui augmente quelque peu la surface plantaire du pied. C'est en raison de sa queue que *P. velox* avait été considéré comme le type d'une famille très particulière.

P. ruwenzorii. — Moins évolué, par rapport à *P. velox*, *P. ruwenzorii* est de taille moitié moindre, avec une queue presque normale, en dépit d'une dépression légère, superficielle et limitée, plus symbolique que réelle. Par contre, mains et pieds montrent une palmure entre chacun des doigts. Ce type rappelle, par sa taille et l'ensemble de sa morphologie, l'*Oryzorictinæ* malgache *Limnogale mergulus* F. *major*.

P. ruwenzorii et *P. velox* sont des formes aquatiques indiscutables, se prenant dans les nasses des pêcheurs.

Micropotamogale lamottei. — Cette espèce peut être considérée comme la moins différenciée morphologiquement (la moins évoluée). Taille voisine de celle de *P. ruwenzorii*, queue absolument normale, ainsi que les extrémités (pas trace de palmure, ni de repli cutané). Museau pointu et rhinarium charnu, alors que les deux autres espèces montrent des lèvres épaisses, arrondies et un rhinarium plus ou moins corné. Ce type est tout à fait comparable aux grandes espèces d'*Oryzorictinæ* malgaches : *Nesogale dobsoni* Th. et *N. talazaci* F. *major*.

Micropotamogale (capturé à 50 m. d'un cours d'eau) a un comportement sans doute terrestre, peut-être ripicole.

Le crâne et la denture des trois espèces de *Potamogalinae* sont d'une homogénéité morphologique qui montre l'unité du phylum. Le caractère original du phylum réside donc essentiellement dans la divergence des évolutions secondaires, des caractères dits adaptatifs, qui frappent deux espèces dont le genre de vie aquatique est sensiblement le même. Chez *P. velox*, la queue a subi une évolution extraordinaire, tandis que les extrémités sont restées statiques. Au contraire, chez *P. ruwenzorii*, la queue ne s'est pratiquement pas modifiée, alors que mains et pieds ont acquis une palmure. Il y a donc une sorte de disjonction de caractères habituellement associés chez les Mamifères aquatiques — et, chez *Limnogale* lui-même, — comme si l'évolution de la queue contrebalançait ici celle de l'autopode, ou inversement.

Pour qui étudie les modalités de l'Évolution, c'est là l'enseignement essentiel qu'apportent les récentes découvertes africaines.

A un point de vue pratique, qui est celui de la classification des trois espèces de *Potamogalinae*, si *M. lamottei* se place à la base du phylum, il est en tout cas impossible de considérer *P. ruwenzorii* comme l'intermédiaire conduisant à *P. velox*. Il serait donc conforme aux divergences évolutives d'attribuer à *P. ruwenzorii* une position isolée et de la sanctionner par un nom de genre particulier, pour lequel nous proposons : *Mesopotamogale* gen. nov.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 102.

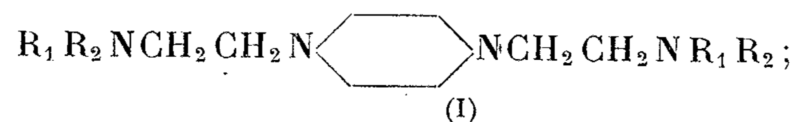
(2) *Bull. Inst. Royal des Sc. Nat. de Belgique*, 31, n° 84, décembre 1955. Nous avons eu le privilège d'examiner les spécimens au Musée de Bruxelles.

(3) « L'origine des chevrons (conservation ou neoformation?) mériterait une discussion en soi. »

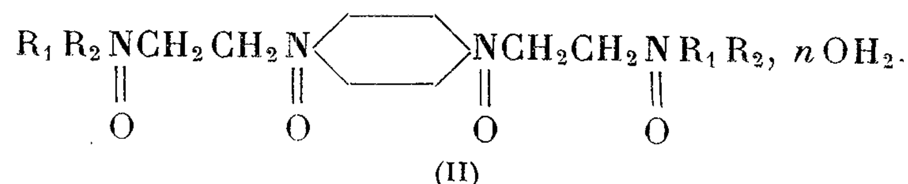
PHARMACODYNAMIE. — *Dérivés oxygénés de tétramines tertiaires. Étude chimique et pharmacologique.* Note de MM. **René Hazard**, **Jean Cheymol**, **Pierre Chabrier** et **Ralph Setton**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs décrivent quelques dérivés oxygénés de tétramines tertiaires du type $R_1R_2NCH_2CH_2N\langle\quad\rangle NCH_2CH_2NR_1R_2$ et déterminent leurs propriétés curarisantes.

Si l'on traite par l'eau oxygénée à 110 vol une tétramine tertiaire du type (I) en solution dans son poids d'eau, on obtient pour les exemples choisis un tétraminoxyde du type (II)

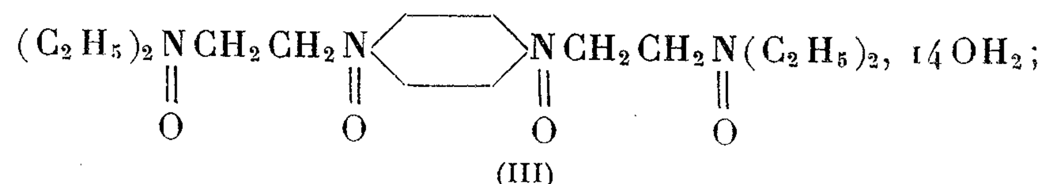


(I)

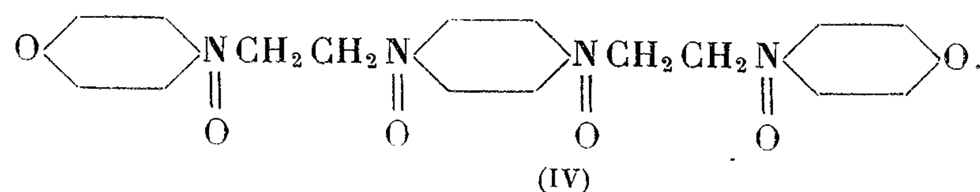


(II)

La réaction est exothermique, la température du milieu réactionnel doit être maintenue au-dessous de 15°. Le tétraminoxyde est isolé en évaporant l'eau dans le vide et recristallisant le résidu dans le méthanol ou un mélange de méthanol et d'acétone. Selon la nature des radicaux aminés terminaux, le tétraminoxyde cristallise ou non avec quelques molécules d'eau; ainsi le dérivé bis-diéthylamino (III) cristallise avec 14 mol d'eau (F 48°) alors que le dérivé bis-morpholinyl (IV) est obtenu directement anhydre (F 222°).



(III)



(IV)

Le composé (III) peut être partiellement déshydraté dans le vide, il cristallise alors avec deux molécules d'eau et fond à 147°, si l'on essaie de chasser entièrement l'eau on provoque la décomposition de la substance.

Le composé (III) se comporte comme une base faible, son titrage acidimétrique au pHmètre montre deux points d'équivalence (pH 3,5 et 1,8) pour une solution à 1 %. L'examen polarographique de pH 1 à 10, indique que l'aminoxyde est plus stable en milieu acide qu'en milieu basique.

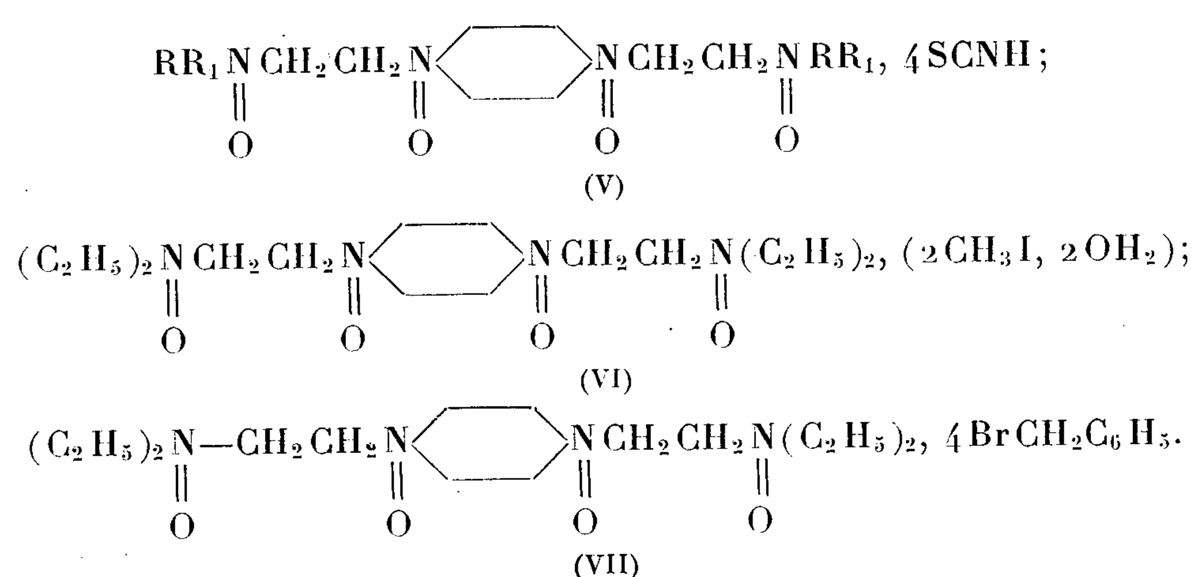
On peut obtenir facilement des sels de ees tétraminoxydes en les neutralisant dans l'alcool méthylique par un acide minéral ou organique, ainsi le tétrachlor-

hydrate de la base (III) fond à 220° avec décomposition, son acétate à 126°, son nitrate à 135° et le nitrate de la base (IV) déflagre à 160°.

Les tétraminoxydes traités par le sulfocyanure de potassium en solution aqueuse concentrée et en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, donnent un précipité cristallin de tétrasulfocyanure (V), cette réaction paraît spécifique aux aminoxydes et semble présenter un certain caractère de généralité.

Traités en milieu alcool méthylique par les halogénures d'alcoyles, les tétraminoxydes se comportent différemment selon la nature de l'halogénure d'alcoyle utilisé.

Ainsi (III), traité par l'iodure de méthyle donne un diméthyliodure (VI) dihydraté (F 218°) alors qu'avec le bromure de benzyle on obtient un tétrabromobenzylate (VII) (F 255°).



Ayant antérieurement ([1]) étudié les propriétés curarimimétiques des sels d'ammonium quaternaires des tétramines du type 343 H.C (*voir* tableau) nous nous sommes proposés de déterminer les propriétés curarisantes de quelques dérivés oxygénés des mêmes tétramines.

Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus.

N° conventionnel.	Constitution.	D.L₅₀ Souris (mg/kg) i/v.	D.L₅₀ Souris (mg/kg) s/c.	Chut[e] tête L[apin] (mg/k[g])
343 H.C... (Base)	$(C_2H_5)^2=N-CH_2-CH_2-N$ ⟨ ⟩ $N-CH_2-CH_2-N=(C_2H_5)^2$	–	400	0
343 H.C... (Base)	$(C_2H_5)^2=N-CH_2-CH_2-N$ ⟨ ⟩ $N-CH_2-CH_2-N=(C_2H_5)^2$, $2BrCH_2-C_6H_5$	6	40	1,(
155 H.C).. (Base)	$(C_2H_5)^2=N(O)-CH_2-CH_2-N(O)$ ⟨ ⟩ $N(O)-CH_2-CH_2-N(O)=(C_2H_5)^2$, $14OH_2$	4500	–	Pratic[...] ment
156 H.C... (Base)	$(C_2H_5)^2-N(O)-CH_2-CH_2-N(O)$ ⟨ ⟩ $N(O)-CH_2-CH_2-N(O)=(C_2H_5)^2$, $4BrCH_2-C_6H_5$	750	–	Pratic[...] ment
172 H.C.(*) (Base)	$(C_2H_5)^2=N-CH_2-CH_2-N(O)$ ⟨ ⟩ $N(O)-CH_2-CH_2-N=(C_2H_5)^2$, $2BrCH_2C_6H_5$	9,75	–	4,(

(*) Le composé 172 H.C est obtenu en traitant le dibromobenzylate de bis-(diéthylaminoéthyl) pipérazine 343 H.C par l[...] oxygénée.

On constate dans le cas de l'aminoxyde 172 H.C, dérivé d'un curarimimétique 343 H.C, la diminution nette de la toxicité et du pouvoir paralysant.

En général, la transformation d'une base tertiaire pharmacologiquement active en aminoxyde conduit à une diminution sensiblement parallèle de la toxicité et de l'activité majeure. Dans le cas présent, ce parallélisme n'est pas respecté, l'activité paralysante étant plus fortement affectée que la toxicité.

Les oniums de la forme $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} X \\ OR \end{matrix}$ ont une faible toxicité et sont pratiquement dépourvus d'action paralysante.

(1) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, F. Corteggiani et F. Nicolas, *Arch. int, pharmacodyn. et thérapie*, 84, 1950, p. 237-256; R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, E. Corteggiani, P. Muller et Y. Gay, *Arch. int. pharmacodyn. et thérapie*, 94, 1953. p. 1-22.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Médecine et Chirurgie, par l'organe de son Doyen présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *René Leriche*.

En première ligne.............	M. **François de Gaudart d'Allaines.**
En deuxième ligne............	M. **Pierre Brocq.**
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*.....	MM. **Gaston Cordier.** **Paul Funck-Brentano.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1956.

Les récents progrès du système métrique (1948-1954). *Rapport* présenté à la X[e] Conférence générale des Poids et Mesures réunie à Paris en 1954, par Henri Moreau. Préface de Charles Volet. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 32 cm.

Comptes rendus des séances de la X[e] Conférence générale des Poids et Mesures réunie à Paris en 1954. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 32 cm.

Carrés magiques, par Alfred Delesalle. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Mémorial des sciences physiques. Fasc. 60. *Les cavités électromagnétiques et leurs applications en radiophysique*, par Théo Kahan. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25,5 cm.

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Série A. N° 215 : *L'activité scientifique de la Faculté des sciences de Montpellier*, par Paul Mathias. N° 216 : *Développement et activité scientifique de la Faculté des sciences de Rennes*, par R. Trehin. N° 217 : *L'émulsion photographique et la détection des particules nucléaires et cosmiques*, par Léopold Vigneron. Série D, n° 38 : *La naissance de l'idée de structure chimique et les savants du* XIX[e] *siècle*, par Jean Jacques; 4 fasc. 18,5 cm.

Annales de l'Institut Henri Poincaré. Vol. XIV. Fasc. IV. *Sur quelques questions fondamentales de statistique*, par Corrado Gini. Paris, Institut Henri Poincaré et Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 27 cm.

L'échange d'ions et les échangeurs. Principe et applications, par G. V. Austerweil. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 25 cm.

Cours de la Faculté des sciences de Paris. *Cours de Cinématique*, par René Garnier. T. II. *Roulement et viration. La formule de Savary et son extension à l'espace*. Troisième édition, revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 vol. 25 cm.

Les grands problèmes des sciences. III. *Constantes fondamentales des théories physques*, par Shimon Yiftah. Préface de Louis de Broglie. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Le livre du centenaire de la naissance de Henri Poincaré 1854-1954. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. G. Julia).

Memoirs of the Raman Research Institute. N° 77 : *The nature of the thermal agitation in crystals*, by Sir C. V. Raman. N° 80 : *The Thermal energy of crystals*, by Sir C. V. Raman. Bangalore, s. d.; 2 fasc. 24 cm.

The Mammals of Victoria and the dental characteristics of monotremes and Australian Marsupials, by C. W. Brazenor. Melbourne, Brown. Prior. Anderson Pty. Ltd., 1950; 1 vol. 22 cm.

Collections of a Century. The History of the First Hundred Years of the National Museum of Victoria, by R. T. M. PESCOTT. Foreword by Sir RUSSELL GRIMWADE. National Museum Victoria, 1954; 1 vol. 25 cm.

National physical laboratory. *Creep and Fracture of Metals at High temperatures.* Proceedings of a Symposium held at the national physical laboratory 3[ist] may-2[nd] june 1954. London, Her Majesty's stationery office. 1956; 1 vol. 27 cm.

Publications de la Faculté des Lettres de l'Université de Strasbourg. Fasc. 130. *Vocabulaire franco-anglo-allemand de géomorphologie*, par HENRI BAULIG. Paris, Société d'édition Les belles lettres, 1956; 1 vol. 24 cm.

Les savants et le monde. *Le groupe zoologique humain. Structures et directions évolutives*, par PIERRE TEILHARD DE CHARDIN. Préface de JEAN PIVETEAU. Paris, Albin Michel, 1956; 1 vol. 20,5 cm.

Encyclopédie biologique. XLVII. *Traité des plantes médicinales chinoises*, par JACQUES ROI. Paris, Paul Lechevalier, 1955; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

Institut des parcs nationaux du Congo belge. *Flore des spermatophytes du Parc national Albert.* III. *Monocotylées*, par WALTER ROBYNS et ROLAND TOURNAY. Bruxelles, 1955; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. R. Heim).

L'atomisme en biologie, par JEAN ROSTAND. Paris, Gallimard, 1956; 1 vol. 19 cm.

Cultures tropicales. I. *Plantes vivrières*, par RAOUL CERIGHELLI, in *Nouvelle encyclopédie agricole.* Paris, J.-B. Baillière, 1955; 1 vol. 24,5 cm.

Ministère de l'Agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique.* Préface par WALTER ROBYNS. *Bryophytes.* Avant-propos, par WALTER ROBYNS. Vol. I. Fasc. 1, par CONSTANT VANDEN BERGHEN. Bruxelles, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Universidad nacional de Cuyo. *Revista matematica cuyana.* Vol. I. Fasc. 1, 1955. Instituto de matematica mendoza argentina; 1 fasc. 25 cm.

Faculté des sciences de Paris. Séminaire M. Krasner. *Théorie des corps values.* Année 1953-1954. Vol. I et II. Paris, Secrétariat mathématique, 1956; 2 fasc. 27 cm.

Documentation mathématique. Fasc. 17-31. *Adresses d'expéditions, pour affichages des convocations et informations de la Société mathématique de France*, par PAUL BELGODÈRE et DENISE LARDEUX. 4[e] édition. Paris, Secrétariat mathématique, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Id. Fasc. 4-32. *Conférences de documentation mathématique*, par PAUL BELGODÈRE. 3[e] édition. Paris, Secrétariat mathématique, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Encyclopédie française. T. II. *La physique.* Paris, Société nouvelle de l'Encyclopédie française, 1956; 1 vol. 31,5 cm (présenté par M. L. de Broglie).

République française. Ministère de la France d'Outre-Mer. *Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer. Organisation. Activités* 1944-1945. Paris, 1955; 1 fasc. 27 cm.

Faune de l'Union française. XVI. *Oiseaux de l'Afrique tropicale.* Première partie, par GEORGES BOUET. Paris, Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer, 1955; 1 vol. 28 cm.

Congo belge. 4[e] Direction générale. Service géologique. *Carte géologique de Léopoldville. Esquisse géologique provisoire du sous-sol de Léopoldville*, par A. EGOROFF, 1955; 1 fasc. 25 cm et 1 planche 79 cm × 50 cm .

Observations géologiques le long de la ligne du chemin de fer, entre Léopoldville et Matadi, par A. EGOROFF et J. SNEL, s. d.; 1 fasc. 21,5 cm.

Promenade géologique à Léopoldville, 1954; 1 fasc. 21,5 cm.

Conseil international des Unions scientifiques. *Comptes rendus*, n° 11. Union géodésique et géophysique internationale. Association de séismologie et de physique de l'intérieur de la terre. *Comptes rendus des séances de la Xe Conférence tenue à Rome du* 14 *au* 25 *septembre* 1954, rédigés par J. P. ROTHÉ. Strasbourg, Muh-Le Roux, 1955; 1 vol. 24 cm.

Id. Comptes rendus n° 11 *bis*. *Le noyau terrestre*. Communications présentées à la séance commune tenue à Rome, le 20 septembre 1954. Extrait des *Annales* de géophysique, 1955. T. XI, n° 1. Paris, 1955; 1 fasc. 27 cm.

Hormones hypophysaires. Somatotrope et corticotrope. Croissance et métabolisme, par HERBERT TUCHMANN-DUPLESSIS. Paris, Masson, 1956; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Courrier).

Contribution to the study of the variation of the azimuth of the meridian circles, by AHMHTPIOY N. KATSIS. Aohnai, 1955; 1 fasc. 24,5 cm (en langue grecque).

Fasern aus synthetischen polymeren, von ROWLAND HILL. Stuttgart, Berliner Union, 1956; 1 vol. 23 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 MAI 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE. — *Quelques observations sur l'embryogénèse des Myriopodes Scolopendromorphes et Géophilomorphes indochinois.* Note (*) de M. **CONSTANTIN DAWYDOFF**.

L'embryogénèse des Myriopodes qui font l'objet de cette Note a été étudiée par Metchnikoff (1873), Zograff (1883) et Heymons (1901). Or, bien que les résultats obtenus soient dus aux plus grands maîtres, plusieurs aspects de la question restent à préciser. En prenant en considération l'importance du problème, je n'ai jamais manqué au cours de mes séjours prolongés en Indochine (la richesse de sa faune en Myriopodes m'a frappé : j'y ai trouvé 180 espèces), de faire des observations sur leur embryogénèse, chaque fois que l'occasion s'en présentait. Étant donné que mon activité en Indochine a été concentrée sur les recherches faunistiques, mes études dans le domaine d'embryologie ont eu nécessairement un caractère accidentel et fragmentaire. Néanmoins, elles m'ont donné la possibilité de compléter les résultats obtenus par mes prédécesseurs.

En ce qui concerne les Chilopodes je rapporterai d'abord mes observations sur les premières phases du développement et ensuite, je passerai aux études sur la métamérisation de la région céphalique de la bande germinative des embryons de *Scolopendra subspinipes*, *Sc. gracillima* Att., *Cryptops tahitiana* Chamb. et *Otostigmus armatus* Att., ainsi que de trois espèces de Géophilomorphes : *Brachygeophilus robustus* Att., *Mecistocephalus insularis* Luc. et *M. micado* Att.

Chez toutes les espèces citées la segmentation est partielle et toujours du type superficiel, mais chez les Géophiles étudiés, la masse vitelline de l'œuf ne présente jamais une division en pyramides aussi régulières que chez *Geophilus ferrugineus* étudié par Zograff. Dans le cas de *Mecistocephalus micado*, le vitellus reste même complètement compact.

En passant à la gastrulation j'ai pu constater que chez tous les Chilopodes mentionnés plus haut, elle est toujours liée à l'apparition du « cumulus » qui est le véritable foyer de formation des feuillets germinatifs. Il est à noter que chez *Cryptos tahitiana*, la zone cumulaire est beaucoup plus spacieuse que celle des embryons des *Scolopendra* et se présente à la surface du périblastula, comme une tache nettement allongée. D'autre part, elle ne montre pas intérieurement une concentration du blastoderme aussi prononcée que le cumulus de *Scolopendra*. De plus, par comparaison avec ce qui a été décrit par Heymons chez les Scolopendres européennes, le processus présente chez les Scolopendromorphes indochinois quelques particularités intéressantes. En effet, d'après mes observations le cumulus ne contient ici que les ébauches de l'endoderme et du mésoderme cœloblastique et ces ébauches sont nettement localisées et strictement concentrées. Ainsi, c'est seulement la région centrale, médiane du cumulus qui donne l'endoderme (par prolifération de ses éléments cellulaires), tandis que ses deux parties latérales ne présentent que la double ébauche du cœloblaste. Je souligne aussi le fait, que jamais *le cumulus ne sert à la formation du mésenchyme*; ce dernier, contrairement à ce qui a été décrit par Heymons, provient de l'ectoderme.

Comme chez les embryons des Scolopendres européennes, on distingue dans l'endoderme, deux composants : l'un plastique, constructif et l'autre provisoire. Tous les deux présentent au moment de leur différenciation, un caractère diffus, mais les éléments du composant endodermique plastique isolés du cumulus, se disposent sur la périphérie de la masse vitelline de l'embryon pour la recouvrir finalement d'une couche continue, tandis que l'endoderme provisoire se concentre à l'intérieur du vitellus, dans lequel il joue le rôle de *vitellophages*.

En ce qui concerne les portions latérales de l'épaississement cumulaire, elles ne montrent aucune tendance à la prolifération du matériel cellulaire, mais restent compactes et ne tardent pas à s'accroître en avant pour former, sous l'ectoderme, deux bandelettes, en démontrant ainsi la nature cœloblastique de leur double ébauche

En passant à mes observations sur la métamérisation de la bande germinative des Chilopodes indochinoises, je noterai d'abord celles qui complètent les résultats obtenus par Zograff et Heymons. Je soulignerai le fait que de même que les Scolopendres européennes (*Sc. cingulata* et *dalmatica*) les deux espèces indochinoises : *Sc. subspinipes* et *gracillima*, montrent au cours de leur développement embryonnaire, l'apparition d'un *métamère préantennaire* muni d'une paire d'appendices fugaces.

J'ai constaté aussi, l'existence du même segment surnuméraire provisoire, dans la région prébuccale de la tête des embryons des *Otostigmus armatus* et *Cryptops tahitiana*, mais chez ces deux espèces, les appendices préaantennaires sont beaucoup moins développés que chez *Scolopendra*.

Enfin, j'ai eu la chance de mettre en évidence l'existence du métamére préantennaire chez deux représentants du groupe de Géophilomorphes, fait qui présente un intérêt particulier lorsqu'on considère que jusqu'ici ce métamère n'avait jamais été trouvé chez les Géophilomorpha. Or, en examinant les pontes de *Brachygeophilus* et de *Mecistocephalus insularis*, aux stades de la métamérisation de la bande germinative, j'ai pu déceler la présence, dans sa région céphalique, en avant des ébauches des antennes, d'une paire de tubercules, petits mais suffisamment nets pour y reconnaître les appendices rudimentaires homologues aux appendices préantennaires des Scolopendres. Ces ébauches appendiculaires sont très fugaces. Elles disparaissent sans atteindre l'allure digitiforme des structures correspondantes des Scolopendres. Il me semble utile d'ajouter que sur les coupes microtomiques j'ai pu me rendre compte que le métamère auquel appartiennent les ébauches appendiculaires en question, non seulement possède son propre cœlome, mais que ce dernier envoie une paire des diverticules réglementaires dans les tubercules appendiculaires.

En ce qui concerne mes observations sur le *segment prémandibulaire*, je peux tout d'abord constater sa présence chez toutes les unités spécifiques des Scolopendromorphes indochinois dont j'ai examiné les pontes. Son existence ne suscite non plus aucun doute, chez tous les Géophiles cités.

J'ai constaté aussi l'apparition du métamère prémandibulaire chez *Ballophilus granulosus* Att. Ici je n'ai pu déceler sa présence que sur les coupes; extérieurement, ce segmemt est difficilement reconnaissable, étant donné l'absence des ébauches appendiculaires, contrairement à ce qui existe chez les embryons des *Brachygeophilus*.

(*) Séance du 30 avril 1956.

MÉDECINE. — *Lyophilisation et modifications du chlorhydrate de thiamine dans son action sur l'indice chronologique vestibulaire*. Note de M. **Georges Mouriquand**, Mme **Violette Edel** et Mlle **Renée Chighizola**.

Nos recherches antérieures sur le choc thiaminique [1] nous ont montré qu'à la dose de 100 mg le chlorhydrate de thiamine entraîne chez le Pigeon la mort immédiate par injection intraveineuse et un coma généralement non mortel par injection intramusculaire (I. M.), suivi d'une chute profonde de l'indice chronaxique vestibulaire (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire (C. V.) (G. Bourguignon) de 10^{σ} à $0^{\sigma},25$.

Des doses plus faibles de l'ordre de 50 mg déterminent un choc physique moins intense avec choc chronaxique encore profond.

A partir de 25 mg le choc chronaxique est en général le seul constaté.

Il était donc démontré que dans ce dernier cas existe un choc infraphysique

se traduisant uniquement par l'effondrement passager de la C. V. (suivi ultérieurement d'une forte élévation).

[Le monophosphate de thiamine en I. M. entraîne jusqu'à 500 mg environ le seul choc chronaxique manifestant ainsi sa moindre puissance de choc ([2])].

Une tendance actuelle ([3]) est d'attribuer à la lyophilisation le pouvoir de conserver longtemps l'intégrité, pour de nombreux produits (solides ou liquides) des caractères physicochimiques normaux et particulièrement d'action thérapeutique (plasma sanguin, produits hormonaux, peut-être diverses vitamines.)

Il était donc intéressant de se demander si dans le cas du chlorhydrate de thiamine, la lyophilisation modifiait ou non son action de choc physique et chronaxique vestibulaire.

Nos recherches sur le choc physique sont en cours (chez le Pigeon, le Rat, le Lapin, le Cobaye). Nous en publierons ultérieurement les résultats.

Mais nous pouvons signaler dès maintenant que le choc physique a toujours été, dans nos cas, accompagné d'un choc chronaxique plus prolongé (jugé par la durée de la baisse chronaxique) par le chlorhydrate de thiamine lyophilisé que par le non lyophilisé (bevitine).

Cinq expériences nous en ont apporté la preuve, dont nous donnons ces exemples : après injection I. M. chute immédiate à $0^{\sigma}25$, 0^{σ} (venant de 10^{σ} ou 11^{σ}) (3 pigeons) :

1 h à 1 h 10 mn après l'injection :
— chlorhydrate de thiamine C. V. : 6^{σ}, 6^{σ}, 7^{σ};
— chlorhydrate de thiamine lyophilisé C. V. : 3^{σ}, 1^{σ}, 3^{σ};

après 1 h 30 mn :
— chlorhydrate simple C. V. : 10^{σ}, 9^{σ}, 11^{σ};
— chlorhydrate lyophilisé C. V. : 1^{σ}, 1^{σ}, 3^{σ};

après 2 h 50-3 h :
— chlorhydrate simple C. V. : 16^{σ}, 14^{σ}, 16^{σ};
— chlorhydrate lyophilisé C. V. : 5^{σ}, 3^{σ}, 6^{σ};

8 h après l'injection :
— chlorhydrate simple C. V. : 17^{σ}, 16^{σ}, 15^{σ};
— chlorhydrate lyophilisé C. V. : 8^{σ}, 9^{σ} (1 mort).

Des recherches antérieures portant en particulier sur l'amino-2-pyridine, substance voisine du chlorhydrate de thiamine (avec Charonnat et coll.) ([4]), nous avaient montré l'intérêt de l'étude du choc chronaxique obtenu par voie orale.

Comme il est nécessaire d'user de fortes doses de chlorhydrate de thiamine par voie orale pour obtenir un choc chronaxique manifeste nous avons comparé à ce point de vue l'action du chlorhydrate de thiamine simple à celle du lyophilisé.

Nous donnons ici le résultat détaillé d'une de nos expériences :

Temps à partir de l'ingestion (mn).	Solution toute prête de chlorhydrate de thiamine en ampoules de 2 cm³ dosées à 100 mg (lot n° 5763) (mélange de cinq ampoules). — C. V. (poids du pigeon 300 g). (γ).	Flacons contenant 500 mg de chlorhydrate de thiamine lyophilisé (lot E. G. 1571) dissous extemporanément dans 10 cm³ d'eau bidistillée. — C. V. (poids du pigeon 300 g). (γ).
0	11	10
5	0	1
10	2	0,25
15	2	0,25
20	3	0,25
25	5	0,25
30	7	0,25
35	10	1
40	11	1
45	12	1
50	16	1
55	16	1
60	16	1
65	16	1
70	16	2
75	16	2
80	16	3
85	16	3
90	16	5
95	16	5
100	16	5
105	16	6
110	16	7
115	16	7
120	16	7
125	–	7
130	–	7
155	–	8

Dans ce cas la différence d'action d'une dose orale unique de 500 mg du chlorhydratede thiamine simple et du chlorhydrate lyophilisé, constamment retrouvée depuis, a été des plus nettes, puisque 40 mn après la chute immédiate suivant l'injection du chorhydrate simple, la C. V. a retrouvé son point de départ puis l'a largement dépassé (16γ), alors qu'avec le chlohydrate lyophilisé, à 40 mn, la C. V. était à 1γ (après chute plus profonde à 0γ,25) et qu'après 155 mn la C. V. restait encore très nettement au-dessous de ce point soit 8γ.

Nous nous sommes par ailleurs demandé si le contact de l'air de solutions de chlorhydrate de thiamine simple ([5]) ou lyophilisé modifiait leur action de choc C. V.

Cette action de choc est également dans ce cas nettement plus importante et plus prolongée pour le chlorhydrate de thiamine lyophilisé.

Exemple. — Solutions après 8 jours de contact de l'air (filtré) :

Chlorhydrate de thiamine simple : départ 10$^\sigma$, à 5 mn 1$^\sigma$, de 10 à 20 mn 2$^\sigma$, à 25 mn 3$^\sigma$, à 30 mn 4$^\sigma$, à 35 mn 8$^\sigma$, à 40 mn 10$^\sigma$ (retour au niveau de départ).

Chlorhydrate de thiamine lyophilisé : départ 10$^\sigma$, après 5 mn 0$^\sigma$, jusqu'à 30 à 35 mn 3$^\sigma$, à 40 mn 4$^\sigma$, à 45 mn 6$^\sigma$ jusqu'à 60 mn.

Soulignons que dans les cas ci-dessus les résultats ont été obtenus par comparaison entre une solution de chlorhydrate de thiamine en ampoules préparées d'avance (pH 4,2) et une solution extemporanée de poudre de thiamine lyophilisée (pH 4).

Dans ces conditions on pouvait objecter qu'une conservation différente était capable de modifier l'action des deux types de chlorhydrate de thiamine sur la C. V, d'autant plus que (nous l'avons appris en cours d'expériences) la thiamine simple en ampoules avait été stabilisée avec du thiomalate et du phosphate disodique, dont nous ignorions l'action sur la C. V.

Nous avons donc repris nos expériences dans des conditions plus rigoureuses en utilisant la poudre de chlorhydrate de thiamine simple et la lyophilisée diluées extemporanément dans l'eau bidistillée.

Les résultats de ces expériences de contrôle ont été identiques aux précédents.

Exemples, Pigeons même poids.

Ingestion de chlorhydrate de thiamine simple : départ 10$^\sigma$, après 10 mn 5$^\sigma$, après 25 mn 7$^\sigma$, après 35 mn 10$^\sigma$, après 45 mn 15$^\sigma$, après 55 mn 16$^\sigma$, id. après 65 mn.

Chlorhydrate de thiamine lyophilisé : départ 10$^\sigma$, après 5 mn 2$^\sigma$, après 10 mn 1$^\sigma$, après 20 mn 0$^\sigma$,25, après 25 mn 0$^\sigma$,25, après 45 mn 1$^\sigma$, après 50 mn 2$^\sigma$, après 180 mn 8$^\sigma$.

La conservation en ampoule avec des substances «stabilisantes» n'avait donc pas modifié l'action du chlorhydrate de thiamine simple sur la C. V.

En résumé, nos expériences montrent que la lyophilisation du chlorhydrate de thiamine modifie son action sur l'indice chronologique vestibulaire, en accentuant et prolongeant nettement, sur lui, son pouvoir de choc, aussi bien par voie intramusculaire que par voie orale. Nos recherches en cours, sur le choc physique, orientent vers cette donnée.

Les modifications chimiques possibles de la substance, liées à la lyophilisation, restant à élucider.

(1) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Semaine des Hôpitaux de Paris*, n° 44, 14 juin 1951 et n° 24 du 10 avril 1954; G. Mouriquand, R. Charonnat, P. Lechat, V. Edel, J. Chareton et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1396.

(2) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 138.

(3) E. P. Lossouarn, *La Lyophilisation, Produits Pharmaceutiques*, 9, n° 12, février 1954, p. 79-85.

([4]) G. Mouriquand, R. Charonnat, P. Lechat, V. Edel, J. Chareton, R. Chighizola, *C. R. Soc. Biol.*, février 1954, nos 3-4, p. 340.

([5]) G. Mouriquand, R. Charonnat, P. Lechat, V. Edel, J. Chareton, R. Chighizola, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 680.

M. **Paul Lebeau** dépose sur le Bureau les tomes I à V du *Traité de pharmacie chimique* publié sous sa direction, et dont le Secrétaire général est M. Maurice-Marie Janot.

M. **Selman A. Waksmann** fait hommage de son Ouvrage *The Literature on Streptomycin* 1944-1952.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Maurice Caullery** : Pierre Bonnet, *Bibliographia Araneorum, Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en* 1939, tome II, 2e partie.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. *René Leriche*, décédé.

Le nombre de votants étant de 68, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages
M. **François de Gaudart d'Allaines**	66
M. **Gaston Cordier**	1
Bulletin blanc	1

M. **François de Gaudart d'Allaines**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages est proclamé élu. Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉSIGNATIONS.

Le Président de la **Société d'histoire de la Médecine** invite l'Académie à se faire représenter aux cérémonies qui auront lieu le 2 juin 1956 à l'occasion de la restauration de la sépulture de Georges-Simon Serullas, au Père Lachaise. MM. **Marcel Delépine**, **Paul Lebeau**, **Charles Dufraisse**, **René Fabre** sont désignés.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Gnomonique ou Traité théorique et pratique de la construction des cadrans solaires, suivi de tables auxiliaires relatives aux cadrans et aux calendriers*, par Guillaume Bigourdan (Nouveau tirage).

2° *René Leriche*, 1879-1955, par le Professeur Maurice Chevassu.

3° *Traités de l'équilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l'air*, par Blaise Pascal (Reproduction en fac-similé de l'édition de 1819).

4° *Quelques questions actuelles concernant les enzymes*, par Eugène Aubel.

5° *Studies in the Physiology of Coprinus*, inaugural dissertation, by Lisbeth Fries.

6° Torsten E. Tjernvik. *On the Early Ordovician of Sweden Stratigraphy and Fauna*.

7° *Infection of Burns*. Part. I : *A Bacteriological and Clinical Study of* 99 *cases*. Part II : *Animal Experiments; Burns and Total body X-irradiation*, by Bent Körlof.

8° *The University of California Botanical garden expeditions to the Andes* (1935-1952) *with observations on the Phytogeography of Peru*, by T. H. Goodspeed and H. E. Stork.

9° M. I. Rostovtsev et V. I. Tarmisto. *La République Sociale Soviétique d'Esthonie. Essai de géographie économique* (en langue russe).

10° Académie des Sciences de l'Esthonie : *Esti NSV. Floora II*, par K. Eichwald, S. Talts, A. Vaga et E. Varep.

11° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut d'informations scientifiques. *Referativny Journal. Geografia Referaty*, nos 1 et 2, 1956.

ALGÈBRE. — *Remarque relative à la localisation des zéros d'un polynome dans le plan complexe*. Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit

$$f(z) = z^n + a_1 z^{n+1} + \ldots + a_{n-1} z + a_n, \qquad a_n \neq 0$$

un polynome entier de degré n; on sait que ses zéros se situent, en particulier, dans le domaine (D) formé par la réunion des régions intérieures aux circonférences d'équations

$$\text{(D)} \qquad \begin{cases} |z| \leq 1 \\ |z + a_1| \leq \displaystyle\sum_{k=2}^{n} |a_k|. \end{cases}$$

Considérons le polynome dont les zéros sont symétriques de ceux de $f(z)$ par rapport au cercle unité il s'écrit

$$f^*(z) = \overline{a}_n z^n + \overline{a}_{n-1} z^{n-1} + \ldots + \overline{a}_1 z + 1$$

et ses zéros se situent dans le domaine (D′) formé par la réunion des deux circonférences

$$\begin{cases} c'_1 : |z| \leqq 1 \\ c'_2 : \left| z + \dfrac{\overline{a}_{n-1}}{\overline{a}_n} \right| \leqq \dfrac{1 + |a_1| + \ldots + |a_{n-2}|}{|a_n|}. \end{cases}$$

Les zéros de $f(z)$ se trouvent donc dans le domaine (D_1) formé par la réunion de deux régions :

La première définie par l'inégalité

$$|z| \geqq 1.$$

La seconde limitée par la circonférence (Γ) inverse de (c''_2) dans une inversion de pôle o et de module 1, les points constituant cette région étant extérieurs à (Γ) où intérieurs à (Γ) selon que la circonférence (c'_2) contient ou ne contient pas l'origine.

En définitive les zéros de $f(z)$ se situent dans l'intersection des domaines (D) et (D_1).

Cette remarque permet souvent de parfaire la localisation des zéros de $f(z)$ de module plus petit que un.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la structure des ensembles de niveau des fonctions de deux variables*. Note (*) de M. **Solomon Marcus**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(x, y)$, une fonction réelle de deux variables réelles, continue et partiellement dérivable en chaque point d'un carré P. A l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de valeurs t de la fonction, toute composante de connexion d'un ensemble de niveau E_t est localement connexe ([1]).

Des résultats plus généraux peuvent être obtenus par l'extension, aux fonctions de deux variables, d'une notion due à St. Banach.

D'après St. Banach ([2]), une fonction réelle d'une variable réelle jouit de la propriété T_1 (resp. T_2), si les valeurs prises une infinité (resp. une infinité non dénombrable) de fois forment un ensemble de mesure nulle.

Les propriétés T_1 et T_2 deviennent, pour les fonctions réelles de deux variables réelles, fort particulières. Ainsi, les seules fonctions continues de deux variables jouissant de la propriété T_2, sont les constantes. C'est pour cela que nous introduisons les notions plus larges que voici :

Une fonction $f(x, y)$ jouit de la propriété T'_1 (resp. T''_1), si les valeurs prises aux points de non connexion locale des composantes de niveau (resp. des niveaux) forment un ensemble de mesure nulle.

Une fonction $f(x, y)$ jouit de la propriété T'''_1 (resp. T'_2) si les niveaux qui contiennent une infinité (resp. une infinité non dénombrable) de composantes forment un ensemble de mesure nulle sur l'axe des valeurs de $f(x, y)$.

Il est facile de voir que, pour les fonctions réelles d'une variable réelle définies sur un intervalle fini et fermé, les propriétés T''_1 et T'''_1 deviennent la propriété T_1 et la propriété T'_2 devient la propriété T_2. Toute fonction réelle d'une variable réelle jouit de la propriété T'_1. On a :

THÉORÈME 1. — *Si $f(x, y)$ est continue sur le carré P, la propriété T''_1 est équivalente à l'ensemble des propriétés T'_1 et T'''_1.*

THÉORÈME 2. — *Soit $f(x, y)$ une fonction (continue ou non) définie sur P. Si, pour presque toute valeur x, $f(x, y)$ jouit de la propriété T_1 par rapport à y et, pour presque toute valeur y, $f(x, y)$ jouit de la propriété T_1 par rapport à x, $f(x, y)$ jouit de la propriété T'_1.*

THÉORÈME 3. — *Si $f(x, y)$, partiellement continue sur P, possède en chaque point de P (à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de parallèles aux axes) des dérivées partielles du premier ordre, finies ou infinies, alors les composantes de niveau qui ne sont pas localement connexes se disposent sur un ensemble de mesure nulle de niveaux.*

THÉORÈME 4. — *Si $f(x, y)$ est partiellement continue sur P et satisfait à toutes les hypothèses du Théorème 2, alors, pour chaque niveau E_t (à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de niveaux) l'ensemble des points de E_t où $f(x, y)$ n'admet pas de dérivées partielles (finies ou infinies) rencontre un ensemble de mesure nulle de parallèles aux axes.*

THÉORÈME 5. — *Soit $f(x, y)$ continue sur P. Si pour presque tout x, $f(x, y)$ jouit de la propriété T_1 par rapport à y et si $f(x, y)$ n'est constante sur aucun intervalle parallèle à Oy (à l'exception possible d'un ensemble de mesure nulle de telles parallèles), alors $f(x, y)$ jouit de la propriété T'_1.*

THÉORÈME 6. — *Soit $f(x, y)$ continue sur P. Si $f(x, y)$ est lipschitzienne par rapport à y, alors, pour presque toutes les isoclines de l'équation différentielle $y' = f(x, y)$, les composantes de connexion qui ne sont pas des courbes jordaniennes contiennent un segment de droite parallèle à l'axe Oy.*

THÉORÈME 7. — *Soit $f(x, y)$ continue sur P. Supposons que, pour presque tout x, $f(x, y)$ jouisse de la propriété T_1 par rapport à y et, pour presque tout y, $f(x, y)$ jouisse de la propriété T_1 par rapport à x. Alors : il existe un ensemble $\mathfrak{F}$ contenu dans le segment $[m, M]$ des bornes de $f(x, y)$, de mesure égale à $M - m$, tel que toute composante d'un niveau E_t, où $t \in \mathfrak{F}$, soit une courbe jordanienne.*

Le théorème 7 est une conséquence du théorème 2.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) A. S. KRONROD, *Uspekhi Matematicheski Nauk*, 5, n° 1, (35), 1950, théorème 13, p. 61 (l'existence des dérivées partielles n'est pas mentionnée dans l'énoncé du théorème, mais elle est utilisée dans la démonstration).

(2) *Fund. Math.*, 8, 1926, p. 167.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le continu projectif et la conclusion de l'étude des ensembles nommables*. Note (*) de M. **MOTOKITI KONDÔ**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Discussion sur la définition constructive du continu projectif $\mathfrak{K}$, la bonne ordination des nombres de $\mathfrak{K}$ et conclusion de l'étude des ensembles nommables.

1. Nous avons défini le *continu projectif* $\mathfrak{K}$ comme la fermeture projective $p(\mathfrak{R})$ du corps $\mathfrak{R}$ de nombres rationnels, c'est-à-dire, le plus petit corps de nombres réels qui est fermé projectivement (1). Or, nous pouvons le définir constructivement en nous servant d'un procédé transfini $\mathcal{N}$ à partir du continu élémentaire $\mathfrak{K}_0$. Posons en effet, $\mathfrak{K}_\alpha = p(\mathfrak{K}_{\alpha-1})$ si α est isolé, et $= \bigcup_{\beta<\alpha} \mathfrak{K}_\beta$ si α est limite. Dés lors, par induction transfinie, on a une suite transfinie $\{\mathfrak{K}_\alpha\}$ $(\alpha < \Omega)$. Par conséquence, on a le

THÉORÈME 1. — $\mathfrak{K} = \bigcup_{\alpha<\Omega} \mathfrak{K}_\alpha$.

D'où, pour chaque nombre réel a de $\mathfrak{K}$, il existe un nombre α ordinal et nommable (P, $\mathfrak{K}$) tel que a soit nommable (P, $\mathfrak{K}_\alpha$). On dit dés lors que tout nombre réel de $\mathfrak{K}$ est *nommable projectivement.*

2. Or, en relation avec le théorème de Bolzano-Weierstrass sur le continu projectif $\mathfrak{K}$, on a le

THÉORÈME 2. — *Tout ensemble nommable* (P, $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{K}$) *transfiniment* [*ou bien nommable* (P, $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{L}$) *transfiniment*], *borné et non vide sur* $\mathfrak{K}$ (*ou bien* $\mathfrak{L}$) *admet un point de* $\mathfrak{K}$ *en tant que borne supérieure.*

C'est la raison pour laquelle on dit que $\mathfrak{K}$ est le continu projectif et dès lors on peut établir complètement la théorie des ensembles projectifs et nommables dans l'analyse relative $\mathcal{A}(\mathfrak{K}, \mathfrak{K})$ et $\mathcal{A}(\mathfrak{K}, \mathfrak{L})$. De plus, on a le

THÉORÈME 3. — *Soit* E *un ensemble nommable* (P^2, $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{L}$) *de* $\mathfrak{L}$. *Pour que* E *soit non vide, il faut et il suffit que* $E \cap \mathfrak{K}$ *soit non vide.*

Ce théorème concerne le choix effectif d'un point dans un ensemble nommable (P^2, $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{L}$) et non vide. On voit que l'axiome du choix de Zermelo est vrai pour les familles d'ensembles nommables (P^2, $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{L}$) et non vides. On a de plus le

COROLLAIRE. — *Soit* E *le résolvent d'un problème mathématique, qui est nom-*

mable (P^2, $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{L}$). *Si l'on a* $E \neq 0$, *le problème donné peut être résolu nommablement.*

3. M. K. Gödel (²) a donné un modèle Δ dans le système Σ des axiomes sur la théorie des ensembles et a démontré que le problème du continu est résolu affirmativement dans le modèle Δ. Or, comme conséquence de la bonne ordination des nombres nommables projectivement, on a le

THÉORÈME 4. — *Il existe une fonction* $F(t)$ *nommable* (P^2, $\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{L}$) *et définie sur un ensemble* D *nommable* (P_1, $\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{L}$) *de* $\mathfrak{K}$ *de manière que*

(I) *l'image géométrique de* $F(t)$ *est nommable* (P_1, $\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{L}$), *c'est-à-dire,* $F(t)$ *est une fonction* (CA) *au sens de N. Lusin, et de plus* $F(D) = \mathfrak{K}$,

(II) *pour deux points distincts* t_k $(k = 1, 2)$ *de* D, *on a* $F(t_1) \neq F(t_2)$,

(III) *pour deux points distincts* t_k $(k = 1, 2)$ *de* D, *on a* $\tau(\Gamma_{\mathfrak{K}}^{(t_1)}) \neq \tau(\Gamma_{\mathfrak{K}}^{(t_2)})$,

(IV) *pour tout point t de* D, $\tau(\Gamma_{\mathfrak{K}}^{(t)})$ *est un nombre ordinal,*

(V) *pour tout nombre ordinal* α *tel que* $\alpha < \Omega_P$, *il existe un point t de* D *tel que* $\tau(\Gamma_{\mathfrak{K}}^{(t)}) = \alpha$.

Donc, en désignant par t_α un point de D tel que $\tau(\Gamma_{\mathfrak{K}}^{(t)}) = \alpha$, posons $u_\alpha = F(t_\alpha)$. Dès lors, on sait pour la première fois ranger effectivement tous les nombres nommables projectivement en une suite transfinie

$$u_0, \quad u_1, \quad u_2, \quad \ldots, \quad u_\alpha, \quad \ldots \qquad (\alpha < \Omega_P)$$

sans aucune répétition. C'est une approche intuitive de l'hypothèse du continu dans notre considération.

4. Pour démontrer le théorème 4, nous considérons les fonctions $f(t, r)$ et $g(t, r)$ définies sur $I \oplus \mathfrak{R}$, où I désigne l'ensemble de tous les nombres réels t tels que $0 \leq t \leq 1$, telles qu'on ait (I) $r \neq r'$ entraîne $f(t, r) \neq f(t, r')$ et $\rho(t, r) \neq \rho(t, r')$, où $\rho(t, r) = \tau(\Gamma_{\mathfrak{L}}^{(g)})$ et $g = g(t, r)$; (II) $f(t, \mathfrak{R}) = \mathfrak{K}_\alpha$, si $\tau(\Gamma_{\mathfrak{L}}^{(t)}) = \alpha$; (III) l'ensemble de tous les nombres ordinaux $\rho(t, r)$ $(r \in \mathfrak{R})$ est celui des nombres ordinaux η tels que $\eta < \omega^\alpha$, où $\alpha = \tau(\Gamma_{\mathfrak{L}}^{(t)})$; (IV) $f(t_1, r_1) = f(t_2, r_2)$ entraîne $\rho(t_1, r_1) = \rho(t_2, r_2)$.

Dès lors, d'après les résultats de M. C. Kuratowski sur l'induction transfinie (³), on a le

LEMME. — *On peut choisir les fonctions* $f(t, r)$ *et* $g(t, r)$ *qui remplissent les conditions* (I) —(IV) *de manière à ce que leurs images géométriques soient nommables* (P^2, $\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{L}$).

Alors, l'ensemble W de tous les points $\langle f, g \rangle$ tels que $f = f(t, r)$ et $g = g(t, r)$ est nommable (P^2, $\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{L}$). Or, on peut définir l'image géométrique de $F(t)$ en se servant d'un uniformisateur de W. C. Q. F. D.

5. Or, en envisageant la fonction $F(t)$ définie dans le théorème 4, on peut donner quelques propriétés singulières des ensembles nommables (P, $\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{K}$) et des fonctions nommables (P, $\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{K}$).

THÉORÈME 5. — $F(t)$ *est non mesurable* (L) *et ne jouit pas de la propriété de Baire au sens restreint dans l'analyse relative* $\mathfrak{A}(\mathfrak{K}_0, \mathfrak{K})$.

COROLLAIRE. — *Il existe un ensemble totalement imparfait et nommable* $(P, \mathfrak{K}_0, \mathfrak{K})$ *dans l'analyse relative* $\mathfrak{A}(\mathfrak{K}_0, \mathfrak{K})$.

THÉORÈME 6. — *Le contre-domaine* D *de* $F(t)$, *qui est un ensemble* (CA), *est un ensemble toujours de première catégorie dans l'analyse relative* $\mathfrak{A}(\mathfrak{K}_0, \mathfrak{K})$.

6. Maintenant, examinons la relation entre mes résultats sur l'hypothèse du continu et ceux de M. K. Gödel sur la même hypothèse. Dans le modèle Δ, on peut définir le continu $\mathfrak{K}_G$ en se servant des suites infinies de nombres naturels. Le continu linéaire $\mathfrak{K}_G$ et le continu projectif $\mathfrak{K}$ sont définis à partir de points de vue tout à fait différents, mais $\mathfrak{K}$ peut être considéré comme une réalisation intuitive de $\mathfrak{K}_G$ dans $\mathfrak{L}$. La classe de la nommabilité de $\mathfrak{K}$ est estimée dans notre étude, mais il me semble que la classe projective de $\mathfrak{K}_G$ n'est pas encore déterminée. Encore, la classe de la nommabilité de $F(t)$ est estimée précisément.

7. La méthode de la bonne ordination des nombres de $\mathfrak{K}$ admet aussi une bonne ordination des nombres de $p(\mathfrak{N}(t))$, où t est un nombre réel et arbitraire. De plus, l'ensemble des points $\langle t, u \rangle$, où $t \in \mathfrak{L}$ et $u \in p(\mathfrak{N}(t))$ est aussi nommable $(P^2, \mathfrak{K}_0, \mathfrak{L})$. Ce fait est très important, parce qu'il nous donnera une nouvelle approche dans la théorie des ensembles projectifs.

8. Revenons maintenant à notre problème donné dans ma Note précédente : *Quels sont les ensembles qu'on peut définir effectivement ?* On peut distinguer les deux cas pour ce problème, suivant que la nommabilité d'un ensemble donné conduit celle de ses éléments ou non. Le premier cas est assez kroneckérien et le deuxième cas est lebesguien au sens propre. Dès lors, on peut donner la conclusion suivante :

PRINCIPE. — *Pour le premier (ou bien deuxième) cas, les ensembles qu'on peut définir effectivement sont ceux nommables* $(P, \mathfrak{K}, \mathfrak{K})$ [*ou bien* $(P, \mathfrak{K}, \mathfrak{L})$] *transfiniment.*

Dans cette conclusion, nous ne considérons pas la nommabilité des familles d'ensembles. Or, elle se réduit à la nommabilité des ensembles.

9. Notre solution du problème est appuyée par les analyses relatives $\mathfrak{A}(\mathfrak{K}, \mathfrak{K})$ et $\mathfrak{A}(\mathfrak{K}, \mathfrak{L})$. Nous avons ainsi caractérisé des analyses mathématiques concernant la nommabilité des ensembles. Ce fait est très important, car il fournit un *fondement constructif* à l'analyse mathématique.

10. Nous terminons notre étude par quelques réflexions. Le point de départ fait l'idée de H. Lebesgue. Toutefois, diverses idées dues a plusieurs mathématiciens nous ont guidé dans notre étude. Or, l'origine de ces idées remonte à A. Cauchy, le fondateur de l'analyse mathématique moderne. Il y a presque cent vingt ans, A. Cauchy a développé le rationalisme dans l'analyse mathématique à l'École Polytechnique de Paris. Sa pensée a été reprise par K. Weierstrass, R. Dedekind, G. Cantor et É. Borel. Il me semble que ces géomètres se sont donnés principalement pour tâche l'élimination de la métaphysique de l'analyse telle qu'elle existait encore au XVIIIe siècle. Pourtant, le

mysticisme de l'infini mathématique demeure profondément enraciné dans l'analyse mathématique contemporaine et son progrès s'en retourne au passé. Pour poursuivre cette œuvre d'élimination de concepts mystiques, il importe donc de revenir à la pensée de A. Cauchy.

(*) Séance du 30 avril 1956.
(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1841, 1945, 2084 et 2209.
(2) *The consistency of the continuum hypothesis*, 1940, Princeton.
(3) *Fund. Math.*, **27**, 1936.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le principe de symétrie et la répartition des valeurs des fonctions analytiques bornées*. Note (*) de M. **Arthur J. Lohwater**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans la mesure où la théorie de la répartition des valeurs des fonctions analytiques bornées est liée au principe de réflexion, la topologie des lignes de niveau de telles fonctions dans le cercle-unité permet d'y éviter l'usage de la représentation intégrale de Poisson-Stieltjes. On étend ces méthodes à certaines classes de fonctions méromorphes et pseudo-analytiques.

Cette Note a pour objet d'étudier la répartition des valeurs d'une fonction $w=f(z)$ analytique et bornée, $|f(z)|<M$, dans $|z|<1$, satisfaisant quelques-unes des hypothèses du principe de réflexion de Schwarz, et d'étendre les résultats à des classes de fonctions plus générales. En vertu du principe classique de réflexion, si $f(z)$ est continue et de module 1 sur un arc $A[\theta_1<\theta<\theta_2]$ de $|z|<1$, elle peut être prolongée analytiquement à travers A selon la formule $f(1/\bar{z})=1/\overline{f(z)}$. L'une des premières extensions importantes de ce principe est due à R. Nevanlinna (1). On remplace la condition que $f(z)$ soit continue sur A par celle que $f(z)$ possède des limites radiales de module 1 presque partout sur A; alors ou bien $f(z)$ est régulière en tout point de A, ou bien les limites radiales de $f(z)$ (sur l'arc A) qui tombent sur la circonférence $|w|=1$, y forment un ensemble de mesure linéaire 2π. On sait aussi (2), (3) que, si $f(z)$ a une singularité P sur l'arc A, *l'ensemble d'accumulation* (CP) *de* $f(z)$ *en* P est le cercle unité fermé $|w|\leqq 1$. Il s'ensuit que *l'ensemble des valeurs* R(P) *de* $f(z)$ *en* P est dense dans $|w|<1$.

Les méthodes utilisées sont de nature avant tout topologique, et l'on peut se passer complètement de la représentation intégrale de Poisson-Stieltjes pour les fonctions analytiques et bornées dans $|z|<1$.

Par conséquent, les méthodes de cette Note sont applicables non seulement aux fonctions méromorphes dans $|z|<1$, mais également à une classe d'applications ouvertes localement quasi conformes. Nous distinguons deux classes de fonctions analytiques bornées :

Condition (i) $f(z)$ est analytique et bornée, $|f(z)| < M$, dans $|z| < 1$, et ses limites radiales $f(e^{i\theta}) = \lim_{r \to 1} f(re^{i\theta})$ ont la valeur absolue 1 presque partout sur un arc $A[\theta_1 < \theta < \theta_2]$ de $|z| = 1$.

Condition (ii) pareille à la condition (i), à la seule différence que l'arc A est toute la circonférence $|z| = 1$.

La technique utilisée est surtout, sous une forme modifiée, celle que l'auteur ([4]) a introduite pour étudier les valeurs asymptotiques d'une classe de fonctions méromorphes. Les lemmes suivants sont des propriétés essentiellement topologiques de fonctions remplissant les conditions (i) et (ii).

LEMME 1. — *Soit $w = f(z)$ une fonction non constante remplissant la condition* (ii) *et différente de zéro dans $|z| < 1$. Alors, n étant fixe, chaque composante $G_{n,k}$ de l'ensemble ouvert*

$$(1) \qquad H_n = \left\{ z \,\middle|\, |z| < 1;\ |f(z)| < \frac{1}{n} \right\}, \qquad n = 2, 3, \ldots,$$

est simplement connexe, et sa frontière $\mathrm{Fr}\, G_{n,k}$ *est une courbe de Jordan dont l'intersection avec* $K : |z| = 1$ *est non vide, mais de mesure linéaire nulle.*

En modifiant un procédé de D. A. Storvick ([5]), nous obtenons la propriété suivante des composantes $G_{n,k}$:

LEMME 2. — *Sous les hypothèses du lemme 1, chaque composante $G_{n,k}$, $k = 1, 2, \ldots$, contient au moins une composante de l'ensemble H_{n+1}.*

Il s'ensuit que chaque $G_{n,k}$ contient une suite infinie emboîtée de composantes de H_{n+p}, $p = 1, 2, \ldots$,

$$(2) \qquad G_{n,k} \supset G_{n+1,k_1} \supset \ldots \supset G_{n+p,k_p} \supset \ldots,$$

le diamètre de G_{n+p,k_p} tendant vers zéro lorsque $p \to \infty$. On peut donc construire dans les domaines (2) un chemin L aboutissant à un point $z_0 = e^{i\theta_0}$, et tel que $f(z) \to 0$ lorsque $z \to z_0$ le long de L. $f(z)$ étant bornée dans $|z| < 1$, il s'ensuit, en vertu du théorème de Lindelöf, que $\lim_{r \to 1} f(re^{i\theta_0}) = 0$. En considérant la fonction $F(z) = [f(z) - \alpha]/[1 - \bar{\alpha} f(z)]$, nous avons donc une démonstration indépendante du théorème suivant de Hössjer-Frostman ([6]) et Seidel ([2]) : *Supposons que $f(z)$ remplisse la condition* (ii) *et que $f(z) \neq \alpha$, $|\alpha| < 1$, dans $|z| < 1$; à moins que $f(z)$ ne soit constante dans $|z| < 1$, il existe au moins un rayon $\theta = \theta_0$ pour lequel $f(e^{i\theta_0}) = \alpha$.*

Le lemme suivant donne une relation entre la condition (ii) et le principe de réflexion pour l'arc A :

LEMME 3. — *Supposons que $w = f(z)$ remplisse la condition* (i) *et que* P *soit une singularité de $f(z)$ sur l'arc* A. *Si $f(z) \neq 0$ dans un cercle $V_\rho : |z - P| < \rho$, il existe un entier n tel qu'au moins une composante $G_{n,k}$ de H_n soit tout entière dans V_ρ.*

Exactement comme lors de la démonstration du lemme 1, on voit que la composante $G_{n,k}$ du lemme 3 a pour frontière une courbe de Jordan $\mathrm{Fr}\, G_{n,k}$

dont l'intersection avec $K : |z| = 1$ est non vide et de mesure linéaire nulle. En outre, l'ensemble $G_{n,k}$ contient une suite infinie de composantes de H_{n+p}, $p = 1, 2, \ldots$, satisfaisant (2). Nous retrouvons donc le résultat connu [2] : *Si* $f(z)$ *remplit la condition* (i) *et si* $f(z) \neq \alpha$, $|\alpha| < 1$, *dans un cercle* V_ρ *centré en un point singulier* P, *alors l'ensemble des singularités de* $f(z)$ *sur* $K \cap V_\rho$ *est la fermeture de l'ensemble des points* $e^{i\theta}$ *ou* $f(e^{i\theta}) = \alpha$. *En particulier, si* $P = e^{i\gamma}$ *est une singularité isolée sur* $K \cap V_\rho$, *alors* $f(e^{i\gamma}) = \alpha$.

Appliquons $|\zeta| < 1$ conformément sur le domaine $G_{n,k}$ du lemme 3 par $z = z(\zeta)$, la fonction $w = g(\zeta) = nf(z(\zeta))$ satisfait la condition (ii) dans $|\zeta| < 1$. En vertu d'un résultat bien connu de Frostman [7], les fonctions non triviales satisfaisant la condition (ii) prennent, dans $|\zeta| < 1$, une infinité de fois chaque valeur de $|w| < 1$, sauf éventuellement un ensemble de valeurs de capacité nulle ; nous en déduisons le premier de nos résultats sur la répartition des valeurs au voisinage d'une singularité sur A :

THÉORÈME 1. — *Soit* $w = f(z)$ *analytique et bornée*, $|f(z)| < M$, *dans* $|z| < 1$, *avec des limites radiales* $f(e^{i\theta})$ *de module* 1 *pour presque tous les points* $e^{i\theta}$ *d'un arc* $A[\theta_1 < \theta < \theta_2]$ *de la circonférence. Si* $f(z)$ *ne peut pas être prolongée analytiquement à travers l'arc* A *par le principe de réflexion, alors l'ensemble* R(P) *est, en chaque point singulier* $P \in A$ *de* $f(z)$, *l'ensemble* $|w| < 1$ *moins peut-être un ensemble de capacité nulle.*

Un exemple montre qu'en l'absence de nouvelles restrictions sur l'ensemble des singularités de $f(z)$ sur l'arc A, le théorème 1 ne peut pas être amélioré. Si l'on impose la restriction supplémentaire que l'ensemble des singularités de $f(z)$ sur A soit dénombrable, les remarques qui suivent le lemme 3 montrent immédiatement que l'ensemble R(P), pour toute singularité sur A, est l'ensemble $|w| < 1$ sauf au plus un point. Cependant, en combinant ces méthodes avec un résultat récent de Hervé [8], nous pouvons montrer : Si l'ensemble des singularités sur A est de capacité nulle, alors R(P) est de nouveau, en tout point singulier, l'ensemble $|w| < 1$ sauf au plus un point.

Étendons la méthode à des fonctions non bornées dans $|z| < 1$, nous introduisons la condition suivante :

Condition (iii) $f(z)$ est une fonction méromorphe dans $|z| < 1$, dont *le module* $|f(re^{i\theta})|$ a la limite radiale 1 presque partout sur l'arc A.

Sous la condition (iii), Carathéodory [3] a montré que, si $f(z)$ a une singularité en un point P de A, l'ensemble d'accumulation C(P) en P est l'un des ensembles $|w| \leq 1$ et $|w| \geq 1$, ou leur réunion. Les méthodes de cette Note fournissent l'extension suivante du théorème 1 :

THÉORÈME 2. — *Soit* $f(z)$ *une fonction satisfaisant la condition* (iii) *et ayant une singularité* P *sur* A. *Alors, l'ensemble de valeurs* R(P) *contient l'un des ensembles* $|w| < 1$ *et* $|w| > 1$ *ou leur réunion, sauf un ensemble éventuel de capacité nulle.*

On peut démontrer des résultats analogues pour la classe des fonctions

uniformes $f(z)$ à quotient de dilatation borné dans $|z|<1$, si l'on modifie la condition (iii) ainsi : $|f(z)|$ doit avoir la limite radiale 1 pour tout $e^{i\theta}$ sur l'arc A, sauf éventuellement sur un ensemble de capacité nulle.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, (A), 32, 1929, n° 7, p. 1-75.

(2) W. Seidel, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 36, 1934, p. 201-226.

(3) C. Carathéodory, *Comm. Math. Helv.*, 19, 1947, p. 263-278.

(4) *Duke Math. J.*, 19, 1952, p. 243-252.

(5) *Thèse*, Univ. of Michigan 1955.

(6) *Medd. Lunds Univ. Mat. Sem.*, 1, 1933.

(7) *Thèse*, Lund, 1935.

(8) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 718.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la classe des surfaces de Riemann normalement exhaustibles et ses relations avec d'autres classes.* Note de Mlle **Cabiria Andreian Cazacu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur énonce les rapports entre les surfaces de Riemann normalement exhaustibles, les surfaces A_∞ à exhaustion régulière, et les surfaces $(\mathcal{S})$ étudiées antérieurement par S. Stoïlow.

Une surface de Riemann ouverte

$$R=(w)^{V}_{w=f(p)},\qquad p\in V,$$

définie par la variété 2-dimensionnelle V et la transformation intérieure f de V en une région $f(V)$ de la sphère de Riemann (w) est dite *normalement exhaustible* (1), s'il existe sur V une exhaustion par domaines polyédriques D_n normaux pour f [c'est-à-dire, tels que les intérieurs et les frontières de D_n et de $f(D_n)$ se correspondent respectivement par f. La transformation f considérée comme transformation de D_n en $f(D_n)$ est alors intérieure. Des classes importantes de surfaces engendrées par des fonctions analytiques sont normalement exhaustibles.

Dans cette Note, nous donnons des relations entre les surfaces normalement exhaustibles, les surfaces A_∞ et les surfaces $(\mathcal{S})$.

1. Les surfaces A_∞ simplement connexes sont définies par l'existence, sur V, d'une suite d'exhaustions par domaines simplement connexes $\mathcal{D}_n$ limités par des courbes de Jordan $\mathcal{C}_n$, qui se projettent sur des cercles : $|w|=\rho_n$ chaque domaine $\mathcal{D}_n$ comprenant un nombre fini de points de ramification algébriques et $\rho\to\infty$, avec n (2).

Toute surface de Riemann normalement exhaustible simplement connexe de première espèce (c'est-à-dire à point lacunaire unique) ayant une infinité de

points de ramification est de classe A_∞ [si l'on fait abstraction d'une transformation linéaire de la sphère (w), qui amène le point lacunaire à l'infini].

En effet, si R remplit les conditions ci-dessus, et son point lacunaire est $w = \infty$, les domaines maxima (3) : $(|w| \leqq \rho_n, p)$, $(p \in V, |f(p)| < \rho_1, \rho_1 < \rho_2 < \ldots, \lim_{n \to \infty} \rho_n = \infty$, et ρ_n choisis tels qu'aucun point de ramification de R ne se projette sur $|w| = \rho_n)$ forment une exhaustion de type A_∞ (4).

Réciproquement, les surfaces A_∞ sont normalement exhaustibles ou à exhaustion partiellement régulière (5), suivant que l'ensemble lacunaire se réduit à un point ou est vide.

Pour démontrer que dans ce dernier cas où l'on a $f(\mathcal{D}_n) = (w)$ (n suffisamment grand) la surface R de classe A_∞ est à exhaustion partiellement régulière, il suffit d'observer que chaque $\mathcal{D}_n$ est divisé par les arcs de $f^{-1}(|w| = \rho_n)$ en un nombre fini de domaines, dont l'un, soit $\mathcal{D}_n^*$, contient $\mathcal{D}_{n-1}$ et recouvre de manière partiellement régulière (w). Si $\mathcal{D}_n$ n'a pas cette dernière propriété, on remplacera $\mathcal{D}_n$ par $\mathcal{D}_n^*$.

Les surfaces A_∞ à exhaustion partiellement régulière sont aussi régulièrement exhaustible au sens de L. Ahlfors, comme on le voit en choisissant une suite d'exhaustion formée par des domaines $\mathcal{D}_n$, tels que le nombre des feuillets de $\mathcal{D}_n$ sur $|w| \leqq \rho_n$ soit plus grand que le nombre des feuillets de $\mathcal{D}_n$ sur $|w| > \rho_n$.

Utilisant la formule de Hurwitz généralisée par S. Stoïlow (6), nous établissons un théorème des disques pour la classe A_∞ savoir : le nombre des disques complètement ramifiés est $\leqq 3$ et ce nombre est effectivement atteint.

2. On sait qu'une surface de Riemann est dite de classe $(\mathcal{J})$ (et les fonctions engendrant R possèdent la propriété d'Iversen) si, à tout chemin l, tracé sur (w) d'extrémités a et b, et à tout $\alpha \in f^{-1}(a)$, on peut faire correspondre un chemin λ sur V, partant de α et aboutissant en un point β, tel que $f(\lambda)$ soit situé dans un voisinage quelconque de l, et le point $b' = f(\beta)$ soit aussi près que l'on voudra de b (7).

Une surface de Riemann normalement exhaustible a évidemment pour domaine $(\mathcal{J})$ maximum (7) le domaine $f(V)$. A l'aide de cette proposition, nous formulons la condition nécessaire et suffisante pour qu'une telle surface soit de classe $(\mathcal{J})$ sur (w) : la frontière de $f(V)$ doit être totalement discontinue.

En employant la terminologie et des résultats de S. Stoïlow on peut montrer que les éléments frontière d'une surface normalement exhaustible sont totalement étalés sur $f(V)$ ou extérieurs à $f(V)$ (8).

Les démonstrations des énoncés ci-dessus paraîtront prochainement dans les *Mathematische Nachrichten* de Berlin.

(1) S. Stoïlow, *Compositio Math.*, 7, 1940, fasc. 8, p. 428-435.

(2) L. I. Volkovyski, *Travaux de l'Inst. V. A. Steclov*, 34, Moscou-Léningrade, 1950, chap. III, § 7 (en russe).

(3) *Voir* la définition dans S. Stoïlow, *Principes topologiques de la théorie des fonctions analytiques*, Paris, Gauthier-Villars, 1938, chap. V, II.

(4) On peut donc appliquer aux surfaces de Riemann normalement exhaustibles de première espèce le critérium du type parabolique de L. I. Volkovyski (*voir* le mémoire cité, chap. III, § 7, 30, 12).

(5) Nous appellerons ainsi les surfaces qui admettent une exhausion par recouvrement partiel régulier (*voir* S. Stoïlow, *loc. cit.*, chap. VI, IV).

(6) *Voir* S. Stoilow, *loc. cit.*, chap. VI, p. 135.

(7) S. Stoilow, *Ann. Soc. Polon. Math.*, 25, 1952, p. 69-74.

(8) Dans le cas particulier des surfaces de seconde espèce, ces résultats se rattachent à ceux établis par K. Noshiro sur les fonctions de W. Seidel et O. Frostman (*Jap. J. Math.*, 19, 1948, p. 319, th. 2).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une propriété de l'écart maximum entre les fonctions de répartition théorique et empirique d'un échantillon de n points à deux dimensions.* Note de M. **Jean Geffroy**, présentée par M. Georges Darmois.

M. A. Kolmogoroff a démontré que la loi de probabilité de l'écart maximum est la même pour toute loi théorique continue à une seule variable. Nous montrons dans cette Note que, pour une loi théorique à deux variables, la loi de l'écart maximum dépend en général de la loi théorique, même en supposant celle-ci continue ou absolument continue.

1. Soit deux variables aléatoires X, Y dont la fonction de répartition $F(x, y)$ est continue. La continuité de F entraîne celle des lois marginales :

$$A(x) = \Pr\{X < x\} = F(x, +\infty),$$
$$B(y) = \Pr\{Y < y\} = F(+\infty, y),$$

on choisit n points selon la loi de probabilité définie par $F(x, y)$, les n épreuves étant indépendantes. On obtient ainsi l'échantillon

$$M_1(x_1, y_1);\quad M_2(x_2 y_2),\quad \ldots,\quad M_n(x_n, y_n).$$

Soit $\nu(x, y)$ le nombre des points M_i tels que : $x_i < x$; $y_i < y$.

La fonction de répartition empirique de l'échantillon est :

$$F_n(x, y) = \frac{\nu(x, y)}{n}.$$

L'écart maximum entre les fonctions empirique et théorique est alors :

$$D_n = \operatorname{Max}[\,|F_n(x, y) - F(x, y)|\,] \quad \text{pour} \quad -\infty < x < +\infty,\ -\infty < y < +\infty.$$

2. Introduisons les deux nouvelles variables aléatoires :

$$X' = A(X), \qquad Y' = B(Y), \tag{1}$$

X′ et Y′ sont réparties uniformément dans l'intervalle (0, 1) ; elles sont liées ou indépendantes suivant que X et Y sont liées ou non.

Puisque $A(x)$ et $B(y)$ sont monotones non décroissantes :

$$\Pr\{X < x, Y < y\} = \Pr\{X' < x', Y' < y'\} \quad \text{si} \quad x' = A(x), \quad y' = B(y).$$

c'est-à-dire : $F(x, y) = \Phi(x', y')$ (fonction de répartition de X′ et Y′).

Des points $M_1, M_2, \ldots, M_n$ on déduit les points $M'_1, M'_2, \ldots, M'_n$ par les formules (1). Ces points M'_i peuvent être considérés comme le résultat de n tirages indépendants effectués selon la loi $\Phi(x', y')$.

Les formules (1) respectant les ordres de grandeur des abscisses et des ordonnées, on a :

$$\nu(x, y) = \nu'(x', y').$$

Donc $F_n(x, y) = \Phi_n(x', y')$ et par suite :

$$D'_n = \operatorname{Max} |\Phi_n(x', y') - \Phi(x', y')| = \operatorname{Max} |F_n(x, y) - F(x, y)| = D_n.$$

La loi de probabilité de D_n et D'_n est donc la même.

Il en résulte immédiatement que la loi de D_n est la même pour tout couple de variables aléatoires indépendantes.

Dans ce qui suit, nous pourrons supposer, sans nuire à la généralité, que X et Y sont réparties uniformément dans l'intervalle (0, 1).

3. $F_n(x, y)$ reste constant et égal à k/n dans des rectangles limités par des parallèles à Ox et Oy. Sur les segments :

$$\sigma_i[y = y_i;\ x_i \leqq x \leqq 1] \quad \text{ou} \quad \sigma'_i[x = x_i;\ y_i \leqq y \leqq 1]$$

$F_n(x, y)$ a un saut de $1/n$. Si l'un des σ_i coupe l'un des $\sigma'_j (i \neq j)$, la fonction $F_n(x, y)$ a un saut de $2/n$ pour $x = x_j$, $y = y_i$.

Pour montrer que la loi de D_n dépend de $F(x, y)$, nous allons montrer que l'on peut toujours choisir cette fonction pour que la borne inférieure de D_n soit égale à n'importe quel nombre entre $1/2n$ et $1/n$.

Appelons $x^*_1, x^*_2, \ldots, x^*_n$ les abscisses de $M_1, M_2, \ldots, M_n$ numérotées par ordre de grandeur croissante. $F_n(x, y)$ n'aura que des sauts de $1/n$ si et seulement si les ordonnées correspondantes $y^*_1, y^*_2, \ldots, y^*_n$ sont également rangées par ordre de grandeur croissante. Dans ce cas, la borne inférieure de D_n est supérieure ou égale à $1/2n$.

Dans tous les autres cas, elle est supérieure ou égale à $1/n$.

4. Supposons qu'il existe des échantillons tels que le chemin $M^*_1 M^*_2 \ldots M^*_n$ soit monotone croissant. La fonction $F(x, y)$ étant non décroissante, le maximum de $|F_n(x, y) - F(x, y)|$ est atteint aux extrémités des segments σ_i ou σ'_i : $(x_i, 1)$; $(1, y_i)$; (x_i, y_i).

La condition $D_n < z$ équivaut à

$$(2) \qquad x_i - \frac{i-1}{n} < z; \qquad y_i - \frac{i-1}{n} < z; \qquad \frac{i}{n} - F(x_i, y_i) < z \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

Pour que les inéquations (2) soient compatibles, c'est-à-dire pour que

$D_n < z$ ait une probabilité non nulle d'être réalisée, il faut et il suffit que

$$(3) \qquad F\left(z + \frac{i-1}{n}, \quad z + \frac{i-1}{n}\right) > \frac{i}{n} - z.$$

En utilisant la courbe $u = g(z) = F(z, z)$ on voit que les inégalités (3) se traduisent par $z > \alpha_i$, les nombres α_i pouvant être compris entre $1/2n$ et $1/n$. En appelant β leur borne supérieure, on a finalement $z > \beta$.

Or, $g(z)$ est continue et croît de 0 à 1 avec z. Elle est de plus assujettie à la condition $g(z) \leq z$.

On peut la choisir de façon à obtenir pour β n'importe quelle valeur comprise entre $1/2n$ et $1/n$, ce qui établit notre proposition.

[Ayant choisi $g(z)$, on pourra toujours trouver une fonction de répartition continue telle que $F(z, z) = g(z)$; $F(x, 1) = x$; $F(1, y) = y$.]

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Étude expérimentale du traînage élastique dans les fils métalliques*. Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Mircea Zăgănescu**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que dans l'étude de la déformation d'un fil métallique soumis à une sollicitation de torsion constante, la partie qui croît ou décroît lentement avec le temps porte le nom de déformation de traînage. Le rapport entre l'angle de torsion à un moment donné et l'angle de torsion considéré au moment de l'apparition du phénomène de traînage constitue la *fonction caractéristique* du traînage. On a donc $\psi = \varphi_t/\varphi_0$.

La théorie [1] que Becker a élaborée pour déterminer la fonction ψ suppose qu'à l'intérieur du fil métallique existe des non-uniformités locales à l'intérieur desquelles le module de torsion garde la même valeur, pendant que la viscosité locale notée par μ (toute différente de la viscosité globale notée par η) reçoit des valeurs différentes. Chaque non-uniformité est caractérisée par un temps propre de relaxation $\tau_i = \mu_i/G$, où G est le module de torsion du fil métallique.

Le spectre des temps de relaxation est un spectre continu, avec une limite inférieure $\tau_{\min}$ et une limite supérieure $\tau_{\max}$.

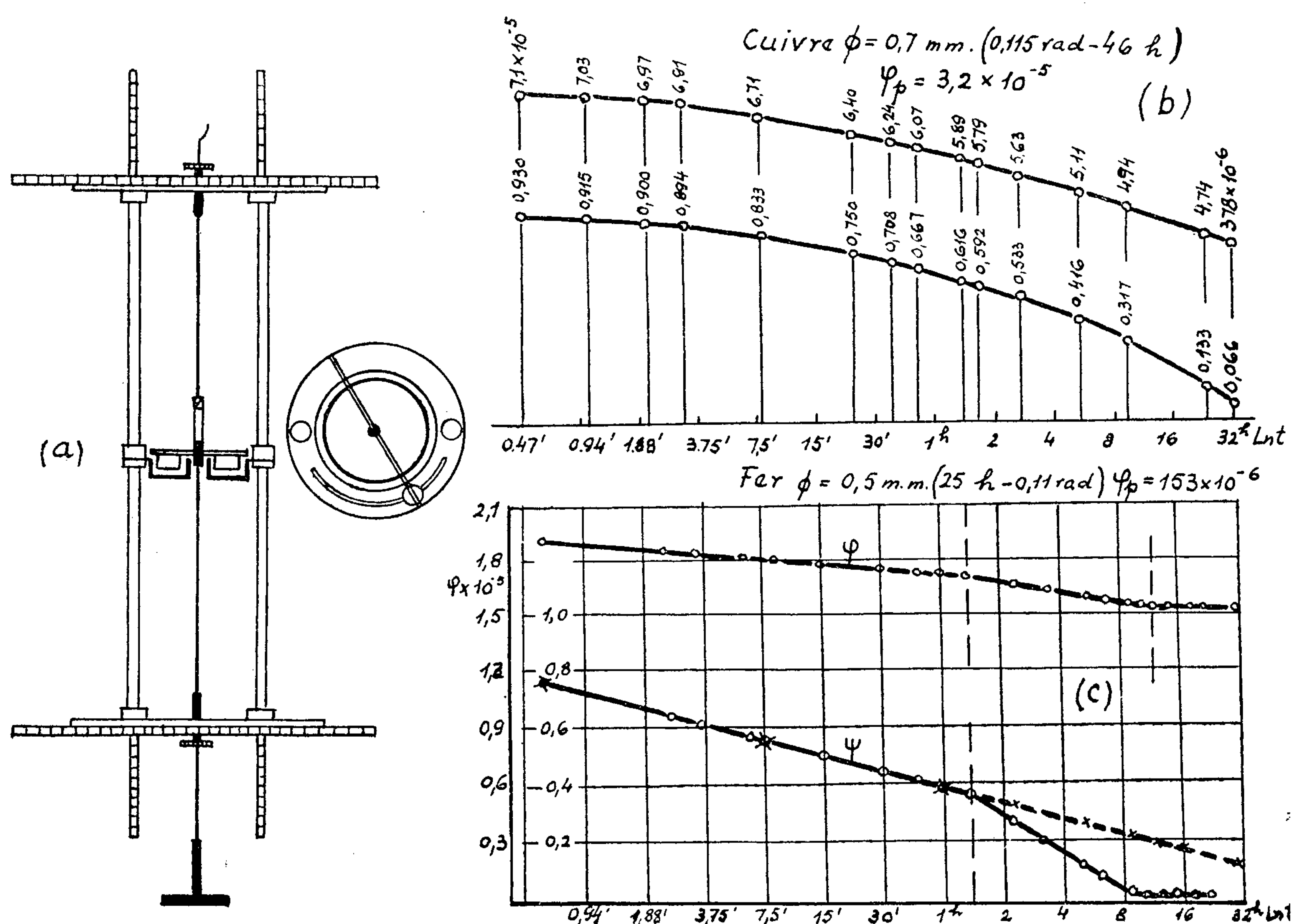
Correspondant aux temps de relaxation nous aurons un spectre des coefficients de viscosité avec une limite inférieure $\mu_{\min} = \tau_{\min} G$ et une limite supérieure $\mu_{\max} = \tau_{\max} G$. La relation obtenue par Becker est la suivante :

$$\psi(t) = a - b \ln t,$$

où a et b sont deux constantes qui comprennent les valeurs des temps de relaxation. En coordonnées semi-logarithmiques ψ est représenté par une droite. La relation de Becker se vérifie dans le cas d'une déformation constante, ou bien d'une sollicitation constante.

Dans le présent travail nous avons repris avec un dispositif propre l'étude du traînage élastique de quelques fils métalliques dans le cas d'une déformation constante, dans le but de vérifier la variation linéaire de la fonction caractéristique du traînage.

Partie expérimentale. — Le fil métallique était fixé aux deux extrémités (*fig. a*) et le dispositif de torsion du fil fixé en son milieu était muni de deux palettes d'amortissement plongées dans la glycérine. Un levier attaché à ce dispositif permettait de limiter la torsion à un angle voulu. Les déviations sur l'échelle graduée ont été transformées en angles spécifiques à l'aide de la formule $\varphi = (a\mathrm{D}/4l\mathrm{L})$, où a est la déviation du spot lumineux sur l'échelle graduée, D est le diamètre du fil, l sa longueur et L la distance entre le miroir attaché au fil et l'échelle graduée.



Résultats de mesures. — Les mesures effectuées sur un fil d'argent, $\Phi = 0{,}8$ mm et sur un fil de nickel, $\Phi = 0{,}5$ mm ont confirmé la linéarité de la fonction ψ, conformément à la relation de Becker. Les résultats obtenus sur un fil de cuivre et sur un fil de fer sont consignés sur le diagramme annexe (*fig. b* et *c*) (C_p est le reste plastique). Dans le cas du cuivre la variation de ψ a lieu d'après une courbe par rapport au $\ln t$ et dans le cas du fer cette variation se fait par un rebroussement montrant deux variations linéaires.

L'allure de la courbe relative au cuivre s'explique en admettant plusieurs

domaines spectraux, chacun d'eux caractérisé par une portion de courbe supposée linéaire sur une petite longueur. Le fer montre seulement deux domaines spectraux aux limites constantes par rapport au temps.

Il est à observer que, dans le phénomène de traînage, la viscosité globale η n'affecte pas les mesures, les temps de relaxation de celle-ci étant trop petits par rapport aux temps de relaxation obtenus à l'aide de courbes de chute.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) Becker, *Elastische Nachwirkung Z. Physik*, 33, 1925, p. 423.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'équation différentielle de Sommerfeld pour la stabilité hydrodynamique.* Note de M. **Dragoslav S. Mitrinovitch**, présentée par M. Henri Villat.

On donne un procédé fournissant une suite illimitée de fonctions $\{\varphi_k(y), u_k(y)\}$, $k=1, 2, 3, \ldots$, satisfaisant à l'équation (1) qui intervient dans un problème hydrodynamique important.

1. Dans ses articles (1) : *Ueber die Entstehung der Turbulenz* et *Asymptotische Integration der Störungsdifferentialgleichung ebener laminarer Strömungen bei hohen Reynoldsschen Zahlen*, W. Tollmien, en continuant et généralisant les recherches de R. von Misès, de L. Prandtl et d'autres, a étudié le problème hydrodynamique — indiqué dans les titres de ces articles — dont la solution dépend de l'équation différentielle

$$(1)\qquad (u-c)(\varphi''-\alpha^2\varphi)-u''\varphi+\frac{i}{\alpha \mathrm{R}}(\varphi^{\mathrm{IV}}-2\alpha^2\varphi''+\alpha^4\varphi)=0,$$

avec φ, fonction inconnue de y; u, fonction donnée de y; $\varphi^{(k)}=d^k\varphi/dy^k$, $u^{(k)}=d^ku/dy^k$; α, c, i, R, paramètres.

Dans cette Note, nous mettons en correspondance l'équation (1) avec une équation différentielle linéaire du second ordre, étudiée par G. Darboux (2), J. Drach (3), nous-même (4) et d'autres. Le rapprochement réalisé permettra, éventuellement, de nouvelles recherches sur le problème de Tollmien, car on pourrait se placer, dès maintenant, à un autre point de vue, dans l'étude de l'équation (1).

2. L'équation (1), après quelques transformations, prend la forme

$$(2)\qquad w''-\frac{\varphi''-\alpha^2\varphi}{\varphi}w=\frac{\mathrm{A}}{\varphi}[(\varphi''-\alpha^2\varphi)''-\alpha^2(\varphi''-\alpha^2\varphi)]$$

où $w(y)=u(y)-c$, $\mathrm{A}=i/(\alpha\mathrm{R})$.

L'équation (2) peut être remplacée par l'ensemble de deux équations que voici :

$$(3)\qquad \varphi''-[\mathrm{F}(y)+\alpha^2]\varphi=0,$$

$$(4)\qquad w''-\mathrm{F}(y)\,w=\mathrm{A}[\mathrm{F}''+\mathrm{F}^2+2(\log\varphi)'\mathrm{F}'],$$

en dénotant par $F(y)$ une fonction arbitraire de y, supposée dérivable.

Si l'équation différentielle

(5) $$z'' - [F(y) + h]z = 0, \qquad [z = z(y),\ h \text{ indépendant de } z]$$

est intégrable par quadratures pour une forme donnée de $F(y)$, à savoir $F = F_k(y)$, et pour h arbitraire, il en sera de même des équations

(6) $$\varphi''_k = [F_k(y) + \alpha^2]\varphi_k = 0, \qquad w''_k - F_k(y)\,w_k = 0.$$

Les solutions générales des équations (6) sont respectivement de la forme

(7) $$\varphi_k(y) = C_{k1}\varphi_{k1}(y) + C_{k2}\varphi_{k2}(y),$$

(8) $$w_k(y) = D_{k1}w_{k1}(y) + D_{k2}w_{k2}(y),$$

avec : C_{kn}, D_{kn} constantes d'intégration; φ_{kn}, w_{kn} solutions linéairement indépendantes des équations respectives (6).

Grâce aux faits susmentionnés, l'équation (4) devient

$$w''_k - F_k(y)\,w_k = A\{F''_k + F^2_k + 2[\log(C_{k1}\varphi_{k1} + C_{k2}\varphi_{k2})]'\,F'_k\}$$

et sa solution est de la forme

(9) $$w^*_k = D_{k1}w_{k1}(y) + D_{k2}w_{k2}(y) + H_k(y),$$

$H_k(y)$ étant une fonction qu'on obtient, par exemple, à l'aide de la méthode de variations des constantes.

Étant donné qu'on peut former ([5]) une suite illimitée de fonctions $F_k(y)$ pour lesquelles l'équation (5), h demeurant arbitraire, s'intègre par quadratures, on aura une suite correspondante de paires de fonctions

$$\{\varphi_k(y),\ w^*_k(y)\} \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots),$$

définies par (7) et (9), et chacune de ces paires présente une solution de l'équation (2).

3. En considérant l'équation (2) comme une équation indéterminée (équation de Monge) à deux fonctions inconnues $\varphi(y)$ et $w(y)$, nous avons réussi à énoncer le résultat général indiqué plus haut, qui présente un intérêt, indépendamment de la possibilité de son application au problème de Tollmien.

La méthode employée s'applique aussi, avec succès, à des équations plus générales que (2), comme par exemple à l'équation suivante, généralisant l'équation (2),

$$w'' - \frac{\varphi'' - h\varphi}{\varphi}\,w = G(y, \varphi, \varphi', \ldots, \varphi^{(n)})$$

avec h indépendant de y; G, fonction quelconque des arguments mis en évidence.

De même, on peut déterminer des solutions de l'équation de *Monge* suivante,

à $(n+1)$ fonctions inconnues $\underline{w}$, φ_1, φ_2, ..., φ_n,

$$w'' - \left(\sum_{k=1}^{n} \lambda_k \frac{\varphi_k'' - h_k \varphi_k}{\varphi_k} \right) w = G(y),$$

où les $\underline{\lambda}_k$ et $\underline{h}_k$ sont des paramètres.

A cet effet, il suffit de former, au lieu de la dernière équation, le système

$$\varphi_k'' - [F(y) + h_k]\varphi_k = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, n),$$
$$w'' - \left(\sum_{k=1}^{n} \lambda_k \right) F(y) w = G(y),$$

et de lui appliquer le procédé de cette Note combiné avec celui donné dans une de nos Notes antérieures (6).

(1) W. TOLLMIEN, 1° *Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen*, Mathematisch-physikalische Klasse, 1929, p. 21-44; 2° *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, Bd. 25-27, 1947, p. 33-50, p. 70-83.

(2) *Théorie générale des surfaces*, 2, 1915, p. 210.

(3) *Comptes rendus*, 168, 1919, p. 47 et 337.

(4) 1° *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 156; *Bulletin de l'Académie serbe des sciences*, 6, 1939, p. 121-156.

(5) *Cf.* (2), (3), (4) des références précédentes.

(6) D. S. MITRINOVITCH, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 327.

HYDRODYNAMIQUE. — *Problème de valeurs propres associé aux ondes de Cauchy-Poisson.* Note de Mlle **ARLETTE HULEUX**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Quelques propriétés des seiches de Cauchy-Poisson qui permettent leur étude au moyen du calcul analogique.

Les ondes de Cauchy-Poisson sont provoquées par une percussion ou une élévation initiale produite à la surface d'une eau tranquille et profonde. Nous considérons le fluide comme incompressible et non visqueux, les mouvements petits (ce qui nous permet de linéariser).

Nous travaillons à deux dimensions, le mouvement étant quasi le même dans les différentes tranches verticales parallèles (*cf.* LAMB, chap. IX, § 238).

Pour résoudre certains problèmes, par exemple celui de l'effet des ondes de Cauchy-Poisson sur un obstacle, nous avons recours au calcul analogique.

Le fluide étant irrotationnel, le mouvement est régi par un potentiel de vitesse harmonique. Nous devons résoudre une équation de Laplace, compte tenu des conditions aux limites. Pour ce faire, nous utilisons une cuve électro-

lytique, la surface libre de celle-ci étant semblable à une tranche verticale de fluide.

Toute solution peut se mettre sous la forme d'une somme de solutions relatives aux oscillations propres du système (seiches en eau profonde). Nous sommes amenés à étudier, au moyen de l'analogie ces oscillations propres. Elles admettent un potentiel de vitesse de la forme

$$\varphi = \Phi(xz)\sin\omega t.$$

a. La condition de Poisson à la surface du fluide réel ($z = 0$)

$$g\frac{\partial\varphi}{\partial z} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = 0 \quad \text{ou} \quad g\frac{\partial\Phi}{\partial z} - \omega^2\Phi = 0 \quad \text{pour} \quad t > 0,$$

$$g\zeta + \frac{\partial\varphi}{\partial t} = 0 \quad \text{ou} \quad g\zeta + \omega\Phi = 0 \quad \text{pour} \quad t = 0.$$

Pour le problème réel $\zeta(xt)$ est l'élévation du fluide au point x et au temps t au-dessus d'un niveau de référence, celui de la surface non troublée.

b. Dans le domaine S, c'est-à-dire pour toute l'étendue de la tranche verticale de fluide

$$\Delta\varphi = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta\Phi = 0.$$

c. Le bord $\mathcal{C}'$ de ce domaine S est une ligne de courant et sur $\mathcal{C}'$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial n} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial\Phi}{\partial n} = 0.$$

On trouve aisément la solution pour une auge de forme rectangulaire (l'obstacle est un mur vertical et la profondeur h est uniforme)

$$\varphi = \mathrm{K}t + \sum_{k=1}^{\infty} \mathrm{A}_k \cos\frac{k\pi x}{l}\,\mathrm{ch}\,\frac{k\pi}{l}(z+h)\sin\omega_k t$$
$$+ \sum_{k'=0}^{\infty} \mathrm{B}_{k'} \sin\frac{2k'+1}{2}\frac{\pi x}{l}\,\mathrm{ch}\,\frac{2k'+1}{2}\frac{\pi}{2}(z+h)\sin\omega_{k'} t,$$

$$\mathrm{A}_k = \frac{-g}{\omega_k l\,\mathrm{ch}\,\dfrac{k\pi h}{l}}\int_{-l}^{+l}\zeta(x)\cos\frac{k\pi x}{l}\,dx,$$

$$\mathrm{B}_{k'} = \frac{-g}{\omega_{k'} l\,\mathrm{ch}\,\dfrac{2k'+1}{2}\dfrac{\pi h}{l}}\int_{-l}^{+l}\zeta(x)\sin\frac{2k'+1}{2}\frac{\pi x}{l}\,dx,$$

Le terme $\mathrm{K}t$ est la solution correspondant à $k = 0$. On voit que les coefficients K, A_k et $\mathrm{B}_{k'}$ dépendent de la valeur de ζ en surface, les intégrales étant prises sur OX de $-l$ à $+l$, (l étant la demi-largeur de l'auge). Pour une cuve de forme quelconque, la solution s'écrit

$$\varphi = \mathrm{K}t + \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{C}_h f_h(xz)\sin\omega_h t.$$

Les conditions b et c et la formule de Green nous permettent d'écrire

$$\omega^2 = g\left[\frac{\displaystyle\iint_S \text{grad}^2\Phi\, dx\, dz}{\displaystyle\int_{-l}^{+l} \Phi^2\, dx}\right] = \frac{N}{D}.$$

Cette formule se généralise aisément à trois dimensions.

Remarque. — Ce problème de valeurs propres diffère essentiellement du cas classique où ω^2 apparaît uniquement dans l'équation différentielle, alors qu'il apparaît ici dans la condition aux limites (sur $z = 0$ pour $t > 0$).

On peut démontrer les propositions suivantes :

1. Les valeurs propres ω_k^2 rendent stationnaire la fraction N/D.
2. ω_k et ω_{k^*} ($k \neq k^*$) correspondent à φ_k et φ_{k^*} orthogonales sur $(-l, +l)$.
3. Les ω_k^2 sont réels et forment une suite croissante, donc ω_1^2 est le minimum de N/D pour tout φ.
4. ω_n^2 est le minimum de N/D pour tout φ orthogonal à $\varphi_1, \ldots, \varphi_{n-1}$.
5. Si n est grand, on a quelle que soit la forme du récipient la formule asymptotique :

$$\lim_{n \to \infty}\left(\frac{\omega^2}{n}\right) = \frac{\pi}{l}.$$

6. Si la fonction Φ est harmonique :

$$\omega_1^2 = \min g\left[\frac{\displaystyle\int_{-l}^{+l} \Phi \frac{\partial \Phi}{\partial z}\, dx}{\displaystyle\int_{-l}^{+l} \Phi^2\, dx}\right].$$

Nous avons utilisé les propriétés 3, 4 et 6 pour la détermination des ω_k à la cuve électrolytique. En vertu de l'analogie, si V est un potentiel électrique, on mesure ce potentiel en différents points après avoir appliqué en surface, c'est-à-dire sur la ligne $z = 0$, une certaine répartition de potentiel telle que

$$\delta\left[g \iint_S \text{grad}^2 V\, dx\, dz\right] = 0 \qquad \text{pour} \qquad \int_{-l}^{+l} V^2(x)\, dx = \text{const.}$$

Comme on a

$$\iint_S \text{grad}^2 V\, dx\, dz = \oint_C V \frac{\partial V}{\partial n}\, ds = \int_{-l}^{+l} V \frac{\partial V}{\partial z}\, dx,$$

si l'on suppose que la répartition des électrodes sur ($z = 0$) permet d'y faire l'approximation $(\partial V/\partial n) \approx (\partial V/\partial z)$. Comme le courant i est proportionnel à $(\partial V/\partial n)$, on mesure

$$\frac{\displaystyle\int_{-l}^{+l} V i\, dx}{\displaystyle\int_{-l}^{+l} V^2\, dx}$$

et l'on cherche la répartition $V(x)$ qui rend minimum ce rapport, ou encore le rapport

$$\frac{\int_{-l}^{+l} i^2\,dx}{\int_{-l}^{+l} V i\,dx}$$

supérieur au précédent (inégalité de Schwartz). Cette inégalité mesure en fait la convergence vers ω_1^2; ces deux rapports permettent d'obtenir une borne inférieure de ω_1^2 (formule de Temple).

7. On peut compléter ces propositions en considérant la fonction de courant ψ conjuguée harmonique de φ. Les conditions a, b et c s'écrivent

$$\left.\begin{array}{ll}\Delta\psi = 0 & \text{dans S}\\ \psi = \text{const.} & \text{sur } \mathcal{C}'\end{array}\right\} \quad g\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} - \omega^2\frac{\partial\psi}{\partial z} = 0 \quad \text{sur } (z=0),$$

et cette fois

$$\omega^2 = \min\left[\frac{g\int_{-l}^{+l}\psi\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\,dx}{\int_{-l}^{+l}\psi\frac{\partial\psi}{\partial z}\,dx}\right] = \min\left[\frac{g\int_{-l}^{+l}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 dx}{\int_{-l}^{+l}\psi\frac{\partial\psi}{\partial z}\,dx}\right].$$

8. Lorsque l'on a déterminé la seiche fondamentale d'une auge, on peut, sans modifier ω_1^2 ni les fonctions φ_1 et ψ_1 correspondantes, remplacer le contour $\mathcal{C}'$ par toute autre ligne de courant. Cette proposition est encore vraie quand on limite la section de l'auge à l'espace compris entre deux lignes de courant de façon à constituer un tube en U de section variable.

9. Si l'on modifie le contour $\mathcal{C}'$ en conservant la surface libre du fluide, en un contour $\mathcal{C}''$ à l'intérieur de la section primitive $\mathcal{C}'$ de l'auge, on ne peut qu'accroître la valeur de la pulsation fondamentale ω_1^2.

HYDRAULIQUE. — *Détermination théorique du profil d'un déversoir à large seuil, cylindrique et horizontal, réalisant une loi de débit imposée.* Note (*) de M. **Louis Hugues**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une précédente Note [1], on a étudié le cas du déversoir en paroi mince. Dans la présente on aborde celui du déversoir à large seuil, cylindrique et horizontal. Bien que les données de ces deux problèmes soient différentes, on met en évidence l'identité des résultats relatifs aux lois de la forme $\varphi(H) = KH^n$. Seule la propriété d'additivité ne subsiste pas.

Les contractions latérales, qui diminuent lorsque la largeur du seuil augmente, sont négligées. Deux sections de référence sont choisies, l'une S_1 en amont du déversoir, l'autre S_2 sur le seuil, telles que, les filets liquides

étant sensiblement horizontaux au voisinage de ces sections, la pression y soit régie par la loi hydrostatique. On postule, de plus, la quasi-uniformité du champ des vitesses dans S_1 et S_2 et l'on tient pour nulle la perte d'énergie dans le parcours qui les sépare. Enfin, il est admis que le rapport des aires des sections S_2 et S_1 est suffisamment petit pour que l'équation de Bernoulli, appliquée entre deux points correspondants de S_1 et S_2, se réduise à l'approximation $H = h + (V_2^2/2g)$. On a alors, en tout point de S_2, $V_2 = \sqrt{2g(H-h)}$.

La forme du profil étant $x = \pm f(z)$, rapporté à Ox horizontal — intersection de la section droite S_2 et du plan horizontal tangent au seuil — et Oz vertical ascendant, le débit a pour expression

$$Q = 2\sqrt{2g(H-h)}\int_0^h f(z)\,dz \tag{1}$$

dans laquelle la fonction $f(z)$ doit être déterminée par la condition

$$Q = 2\sqrt{2g}\,\varphi(H). \tag{2}$$

Mais dans l'équation fonctionnelle

$$\varphi(H) = \sqrt{H-h}\int_0^h f(z)\,dz \tag{3}$$

figurent les deux fonctions inconnues

$$x = f(z) \qquad \text{et} \qquad h = G(H).$$

Il faut donc imposer une deuxième condition à laquelle ces deux fonctions doivent satisfaire. Elle consiste à postuler qu'il existe, dans l'état permanent, entre h et H, une relation indépendante du débit, qui s'exprime par l'équation

$$\frac{\partial Q}{\partial h} = 0$$

(principe du débit maximum ou postulat de Bélanger).

On a alors

$$\frac{1}{2\sqrt{2g}}\frac{\partial Q}{\partial h} = \sqrt{H-h}\,f(h) - \frac{1}{2\sqrt{H-h}}\int_0^h f(z)\,dz = 0.$$

La condition de Bélanger se traduit, dès lors, par l'équation fonctionnelle linéaire

$$2(H-h)f(h) = \int_0^h f(z)\,dz. \tag{4}$$

Les deux fonctions $f(z)$ et $G(H)$ sont solutions du système des deux équations fonctionnelles simultanées (3) et (4).

On précise que $\varphi(H)$ et $G(H)$ sont continues dans un intervalle $(0, a)$, $a > 0$. Par hypothèse, la fonction $f(z)$ est continue dans le même intervalle,

sauf peut être pour $z=0$, mais l'intégrale $\int_0^h f(z)\,dz$ est convergente pour cette valeur. De plus, les conditions physiquement nécessaires $\varphi(0)=0$; $G(0)=0$; $\varphi'(H)>0$, sont supposées satisfaites.

Les deux membres de (3) étant nuls pour $H=0$, les dérivées des deux membres sont égales :

$$\varphi'(H)=\frac{2(H-h)G'(H)f(h)+[1-G'(H)]\int_0^h f(z)\,dz}{2\sqrt{H-h}}. \tag{5}$$

Entre (4) et (5) on déduit

$$2\varphi'(H)\sqrt{H-h}=\int_0^h f(z)\,dz. \tag{6}$$

L'élimination de l'intégrale $\int_0^h f(z)\,dz$ entre (3) et (6), puis entre (3) et (4), donne respectivement

$$h=G(H)=H-\frac{\varphi(H)}{2\varphi'(H)}, \tag{7}$$

$$f(h)=\frac{\varphi(H)}{2(H-h)^{\frac{3}{2}}}. \tag{8}$$

Tandis que (7) donne directement $G(H)$, la fonction $f(z)$ s'obtient en éliminant H entre (7) et (8) et en remplaçant h par z dans l'équation résultante.

La hauteur h, qui vient d'être déterminée, est la hauteur critique h_c pour le débit Q. En effet, h_c est solution de l'équation : $Q^2=gS^3/T$ dans laquelle : $Q=2\sqrt{2g}\,\varphi(H)$; $T=2f(h)$; $S=2\int_0^h f(z)\,dz$, soit

$$2f(h)\,\varphi^2(H)=\left[\int_0^h f(z)\,dz\right]^3. \tag{9}$$

D'après (4) et (8), l'équation (9) est satisfaite, ce qui démontre la proposition. Il semble, de ce fait, que quelle que soit la forme du profil, la traversée du déversoir s'accompagne, sur le seuil, du passage du régime fluvial au régime torrentiel (ressaut d'abaissement).

Examinons le cas où $\varphi(H)=KH^n$, $n>0$.

D'après (7) et (8), on a respectivement

$$h=\frac{2n-1}{2n}H, \tag{10}$$

$$f(z)=\frac{K}{2}(2n)^n(2n-1)^{\frac{3}{2}-n}z^{n-\frac{3}{2}}. \tag{11}$$

Pour $n>1/2$, le profil existe ; il se réduit aux axes pour $n=1/2$, tandis qu'il cesse d'exister pour $0<n<1/2$, car h est alors négatif, ce qui est impossible.

On donne les expressions de G(H) et $f(z)$, déduites de (10) et (11) pour quelques valeurs de n :

1° $n=1$; $h=H/2$; $f(z)=C/\sqrt{z}$ (déversoir proportionnel à large seuil);

2° $n=3/2$; $h=2H/3$; $f(z)=$ const. (déversoir rectangulaire). Ce dernier résultat est classique;

3° $n=2$; $h=3H/4$; $f(z)=C\sqrt{z}$ (déversoir parabolique d'axe vertical);

4° $n=5/2$; $h=4H/5$; $f(z)=Cz$ (déversoir triangulaire);

5° $n=7/2$; $h=6H/7$; $f(z)=Cz^2$ (déversoir parabolique d'axe horizontal).

On vérifiera, dans chaque cas, que l'extrémum du débit, réalisé pour h, solution de l'équation (7) est un maximum. Il en est ainsi si $\varphi''(H)\geqq 0$. Tel est le cas de la fonction $\varphi(H)=KH^n$, pour $n\geqq 1$.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) L. Hugues, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1956.

ASTRONOMIE. — *Sur le sphéroïde lunaire.*

Note (*) de M. **Albert Senouque**, présentée par M. André Danjon.

Deux clichés stéréoscopiques de la Lune sont traités comme des photographies aériennes destinées à l'établissement de la carte d'un pays. Ils donnent la valeur kilométrique de 68 rayons de la Lune avec une erreur moyenne de $\pm$ 0,5 km. Ces mesures étendues à toute la surface des clichés permettraient de déterminer l'allongement du sphéroïde lunaire.

Considérons deux photographies de la Lune ayant à peu près la *même phase*, mais présentant des *librations très différentes*. Des mesures faites séparément sur les deux clichés permettent de déterminer les coordonnées sélénographiques des points choisis. Des valeurs du rayon lunaire aboutissant à ces points, on pourra essayer ensuite de déduire l'allongement du sphéroïde lunaire en direction de la Terre.

Si l'on regarde ces clichés avec un stéréoscope, la Lune apparaît comme une sphère avec son système montagneux en relief : ces clichés pourront être traités comme des paires de photographies aériennes destinées à établir la carte d'un pays; toutefois les conditions de l'opération sont bien différentes, puisque le terrain à restituer se trouve à plus de 370 000 km.

Nous avions à notre disposition deux clichés de la Lune obtenus avec le grand équatorial coudé de l'Observatoire de Paris dont la distance focale est très voisine de 18 m; nous les avons mesurés en utilisant un stéréocomparateur fonctionnant comme un télémètre à index mobile. Les déplacements de cet index ne sont proportionnels aux distances que lorsqu'on examine des clichés coplanaires pris avec des objectifs de même distance focale et ayant leurs axes parallèles. Malheureusement ces condi-

tions ne sont jamais réalisées avec des photographies stéréoscopiques de la Lune. Nous avons cependant voulu tirer parti de cet instrument. La valeur kilométrique des déplacements de l'index mobile variant avec la position des points visés et avec leur distance, nous avons établi des tables de correction pour des distances prises de 100 en 100 km et des graphiques permettant des interpolations rapides. Après ce travail préparatoire, nous avons tracé quelques lignes de niveau de la surface de la Lune, mais nous avons alors constaté que l'interpolation graphique ne pouvait donner une précision suffisante.

Cela étant, nous n'avons plus demandé au stéréocomparateur de nous donner directement des distances kilométriques : nous l'avons simplement utilisé comme un instrument capable de déterminer par une visée binoculaire la distance linéaire du centre de chaque image stéréoscopique de la Lune à des points correspondants de ces images. Soient maintenant A et B les deux points de vue, C le centre de la Lune, M un point de sa surface. On pose :

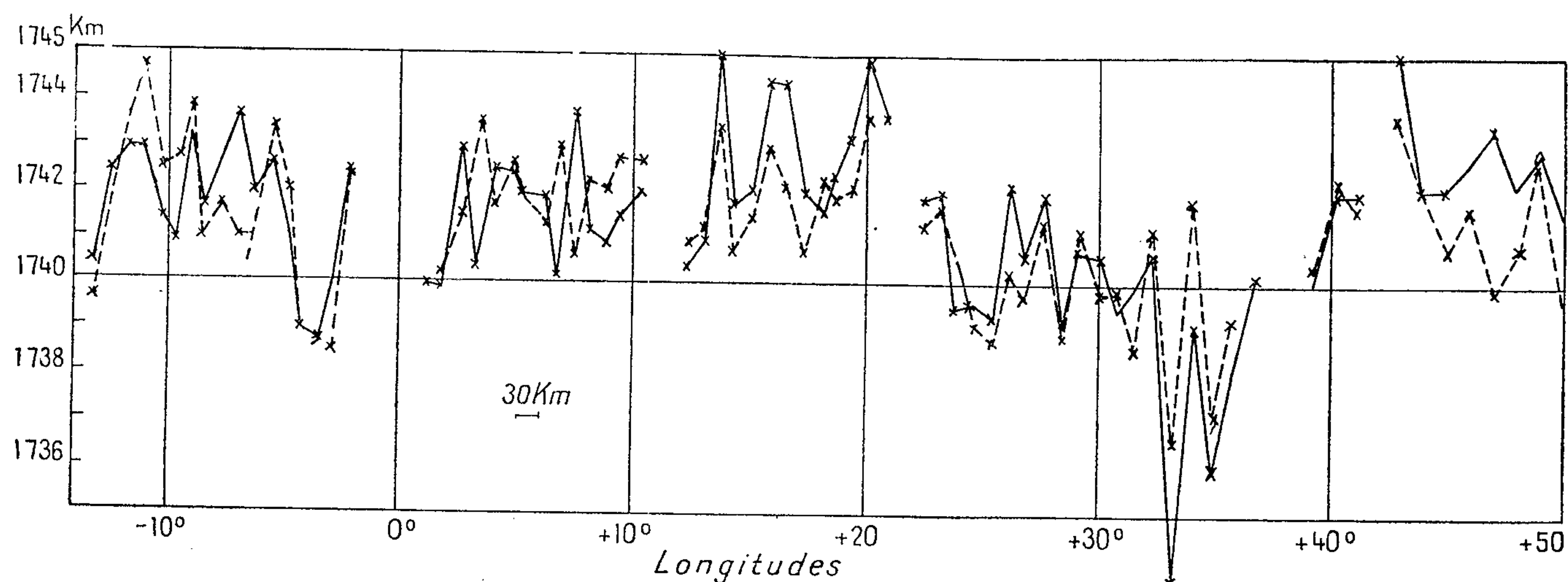
$$AC = D_1; \quad BC = D_2; \quad ACB = l; \quad CAM = \alpha; \quad CBM = \beta.$$

La *Connaissance des Temps* fournit D_1, D_2 et l. La mesure des clichés donne α et β. Le côté AB de ce triangle de référence est la *base* utilisée dans toutes les opérations topographiques qui conduisent finalement à la valeur du rayon de la Lune. Nous aurons :

$$l = 12^\circ 0' 8'',$$
$$D_1 = 376\,525{,}58 \text{ km},$$
$$D_2 = 383\,734{,}08 \text{ km},$$
$$AB = 78\,806{,}09 \text{ km}.$$

Deux séries de mesures ont été faites de dixième en dixième de millimètre, chaque point représenté est la moyenne de dix pointés successifs. La figure 1 donne graphiquement pour chacune des séries les résultats de 68 couples de déterminations utilisables. Elle représente les variations du rayon de la Lune en fonction des longitudes dont l'origine se trouve au centre de l'image du cliché pris du point de vue A. C'est en quelque sorte une coupe de la surface de la Lune par le plan du triangle de référence; cette coupe avoisine la latitude sélénographique + 12°, elle est limitée par les méridiens passant approximativement par les cirques Arago et Képler. Le relief y est très exagéré car l'échelle des rayons est 60 fois plus grande que celle des longitudes. Les pentes du terrain dépassant 10 % sont assez rares et, si l'on considère l'allure générale du graphique, on voit que la région étudiée présente deux dépressions de 2 à 3 km de profondeur s'étendant sur 20°, soit environ 600 km. Les deux lignes brisées représentant les variations du rayon de la Lune sont presque

toujours parallèles; il est donc légitime d'admettre que les résultats obtenus ont une signification réelle. Font exception les points voisins des longitudes + 34° et + 43° où les mesures ont été probablement faussées par



des défauts des images. La moyenne des écarts entre les déterminations du rayon faites sur les mêmes points est de 1,04 km; de plus, on constate que la précision des pointés varie peu, qu'ils soient faits sur des points bien éclairés ou sur des détails mal définis comme on en trouve dans les rayonnements de Copernic.

Ces essais montrent que le stéréocomparateur peut être avantageusement utilisé dans les recherches sur la forme de la Lune. Avec la vision stéréoscopique les clichés sont mesurés simultanément et il n'est plus nécessaire de rechercher des points particulièrement bien définis (facilement mesurables, mais forcément peu nombreux) puisque la précision des pointés est à peu près indépendante de l'aspect des points visés. Notons que les erreurs de nos mesures stéréoscopiques ont moins d'influence sur le résultat final que l'incertitude qui existe dans la valeur de la libration différentielle. Ainsi dans le cas présent, une erreur de 1′ dans la libration produit une différence de 2 km dans l'allongement du sphéroïde lunaire (la moyenne des écarts entre nos mesures ne dépasse pas, on l'a vu, 1 km).

Les déterminations que nous avons faites de millimètre en millimètre sur un diamètre de l'image peuvent être étendues à toute la surface utilisable de ces deux clichés. On disposerait ainsi de plus de 2 000 points uniformément répartis pouvant donner autant de valeurs du rayon de la Lune. Il serait alors possible de tracer des courbes de niveau avec beaucoup de précision et de déterminer graphiquement la forme du sphéroïde lunaire.

(*) Séance du 16 avril 1956.

ASTRONOMIE. — *Sur la détermination des coordonnées du pôle d'après les services horaires.* Note de M[me] **Anna Stoyko**, présentée par M. André Danjon.

La détermination astronomique de l'heure faite dans un observatoire donné dépend de la position instantanée du pôle. C'est pourquoi dans le cas du calcul de l'heure définitive on corrige les résultats des services horaires de l'influence du déplacement du pôle d'après le Service International des Latitudes (S. I. L.)

On utilise pour cela la formule suivante :

$$\Delta\lambda_i = (x \sin\lambda_i - y \cos\lambda_i)\,\mathrm{tg}\,\varphi_i, \tag{1}$$

où x et y sont les coordonnées du pôle instantané; λ_i et φ_i, les coordonnées de l'observatoire.

Après avoir tenu compte des corrections $\Delta\lambda_i$ on trouve ordinairement une amélioration des résultats des services horaires.

Nous avons posé le problème inverse : La détermination des coordonnées du pôle d'après les résultats des services horaires. Dans ce but nous avons utilisé des corrections moyennes mensuelles des longitudes (P_i) du Bureau International de l'Heure (l'heure définitive du B. I. H.). Nous avons considéré la période de 1940 à 1955 pendant laquelle tous les services horaires ont utilisé le même catalogue d'étoiles fondamentales (FK 3) pour la réduction des observations astronomiques.

La question préliminaire de ce travail consistait dans la détermination des longitudes moyennes par rapport auxquelles il fallait calculer les écarts mensuels. Nous avons utilisé la définition de W. Chauvenet (1) qui se rapporte à tous les éléments moyens (longitude, latitude); la valeur moyenne d'un élément en un moment donné est la valeur qu'il devrait avoir s'il n'avait pas des variations périodiques. En se basant sur cette définition A. J. Orlov (2) a donné une méthode qui permet d'éliminer dans le calcul le terme de Chandler (14 mois) et le terme annuel, ainsi que leurs sous-multiples.

En éliminant les valeurs $\Delta\lambda_m$, ainsi calculées, des valeurs P_i données par le B. I. H., nous avons formé les différences $\Delta\lambda_i = P_i - \Delta\lambda_m$ qui dépendent seulement des termes périodiques ci-dessus mentionnés, s'ils existent.

En introduisant les valeurs $\Delta\lambda_i$ dans la formule (1) nous avons résolu les équations obtenues pour chaque mois d'après la méthode des moindres carrés par rapport à x et y.

En premier lieu nous avons utilisé les résultats des huit services horaires : Buenos-Aires (Institut Géographique), Greenwich, Neuchâtel, Ottawa, Paris, Tachkent, Washington et Zi-Ka-Wei qui ont travaillé sans interruption pendant la période étudiée. De plus, nous avons utilisé pour la période de 1950 à 1955 les résultats de 14 observatoires : les huit services horaires précédents plus ceux de Buenos-Aires (Observatoire Naval), Moscou (Institut

Astronomique), Moscou (Institut Géodésique), Mont-Stromlo, Potsdam et Tokio.

Les valeurs x et y, ainsi calculées, furent représentées graphiquement et une courbe lissée a été tracée entre ces points. Pour comparer les valeurs, ainsi lissées, avec les coordonnées du pôle instantané d'après le S. I. L., nous avons discuté ces dernières aussi par la méthode de A. J. Orlov. L'écart moyen entre les valeurs x et y calculées par les deux méthodes a été trouvé égal à 0",076.

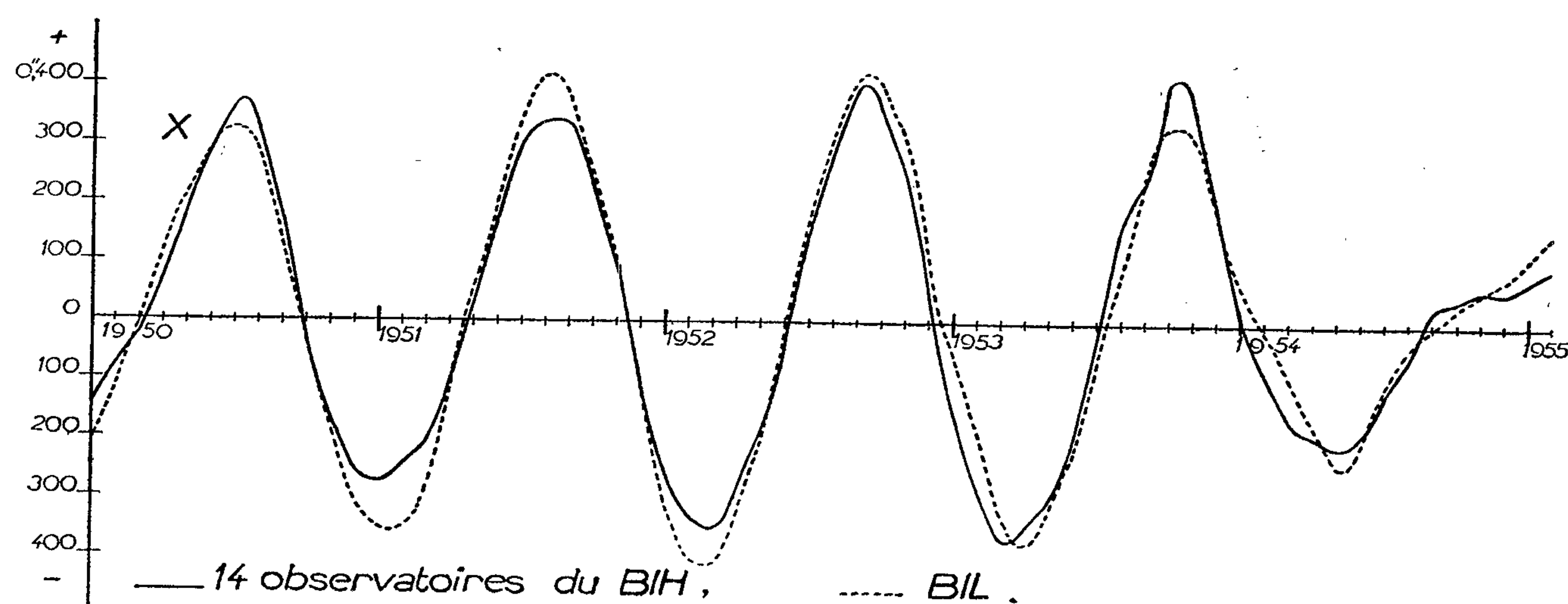


Fig. 1.

Cet écart moyen assez fort provient de l'existence des variations saisonnières des différences entre les coordonnées du pôle calculées d'après les services horaires et celles du S. I. L. Les résultats du S. I. L. ne dépendent pratiquement pas des erreurs périodiques du catalogue utilisé, tandis que ceux des services horaires en dépendent.

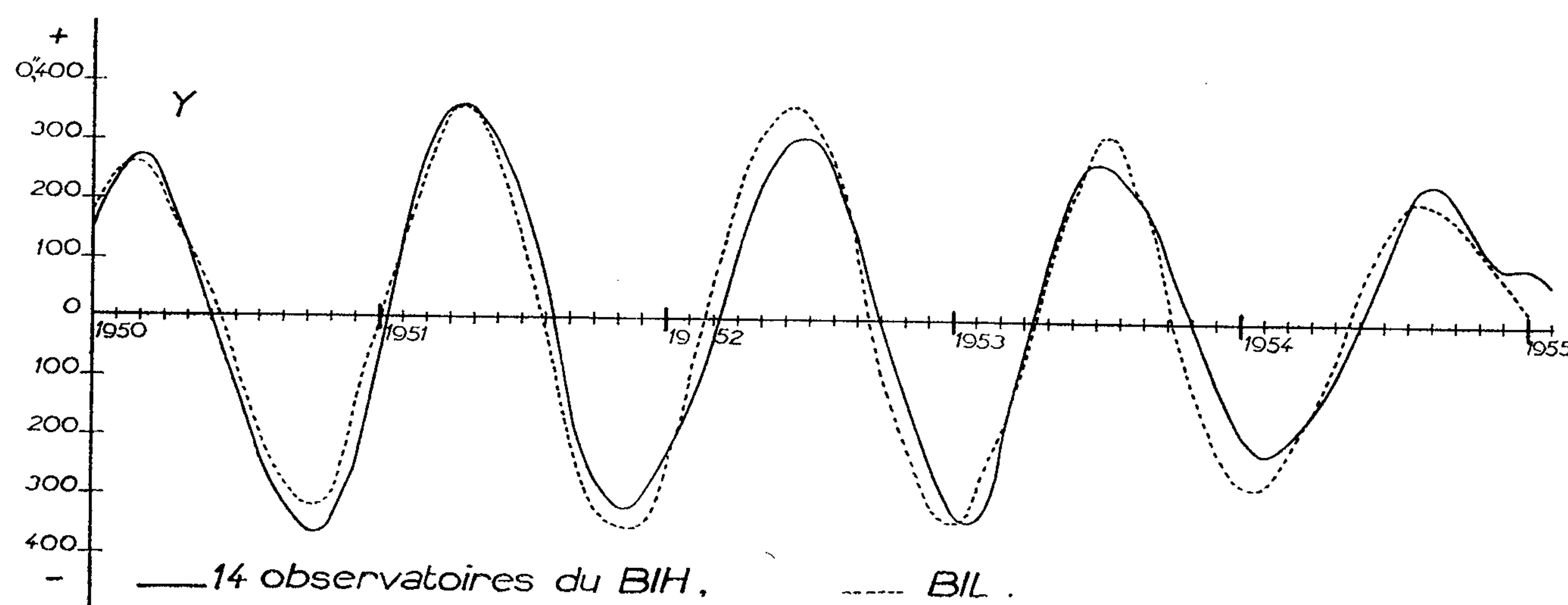


Fig. 2.

Pour la période de 1940 à 1955 nous avons trouvé dans le sens : S. I. L. — services horaires, les valeurs suivantes :

	Janv.	Fév.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juil.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.
Δx...	$-0'',120$	-76	-27	$+26$	$+67$	$+94$	$+114$	$+98$	$+49$	-13	-89	-131
Δy...	$+0'',015$	$+39$	$+61$	$+46$	$+32$	$+12$	-14	-32	-43	-52	-37	-13

En ajoutant ces valeurs aux résultats de x et y calculés d'après les services horaires, nous avons trouvé entre ces résultats et ceux du S. I. L. l'écart moyen égal à $0'',053$. Si l'on considère seulement la période 1950-1955 (14 observations) l'écart moyen devient égal à $0'',042$.

On trouve par conséquent, une amélioration importante des résultats après l'élimination des variations saisonnières qui dépendent des erreurs périodiques du catalogue FK 3 (types $\Delta\alpha_\alpha$ et $\Delta\alpha_\delta$).

Nous avons représenté graphiquement les coordonnées du pôle (x et y) obtenues d'après l'ensemble de 14 services horaires et celles du S. I. L. pour la période 1950-1955 (*fig.* 1 et 2). On remarque une concordance assez étroite entre les deux courbes.

Pour les dernières années, en plus des résultats du S.I.L., nous avons eu les coordonnées du pôle déterminées d'après les stations de l'U. R. S. S. (UR) et d'après les stations anglo-américaines (A.-A). Les écarts moyens entre les coordonnées du pôle déterminées d'après ces différents services, compte tenu des écarts systématiques, sont égaux à $0'',065$. Les liaisons SIL—UR, SIL—AA et UR — AA nous permettent de trouver l'écart moyen absolu du S. I. L. : il est égal à $0'',036$. Par conséquent, l'écart moyen absolu des coordonnées du pôle d'après les services horaires est de l'ordre de $0'',039$ pour la période 1940-1955 et de l'ordre de $0'',023$ pour la période 1950-1955.

Donc, la précision de la détermination des coordonnées instantanées du pôle d'après les services horaires après l'élimination des erreurs périodiques du catalogue FK 3 est actuellement du même ordre que celle du S. I. L.

(1) *Manual of spherical and practical astronomy*, 1, 1868, p. 603, Trübner, Londres.
(2) *Bulletin de l'Institut Astronomique de Sternberg*, n° 7, 1941, p. 5.

ASTROPHYSIQUE. — *Une étoile à hélium*, σ Orionis E.

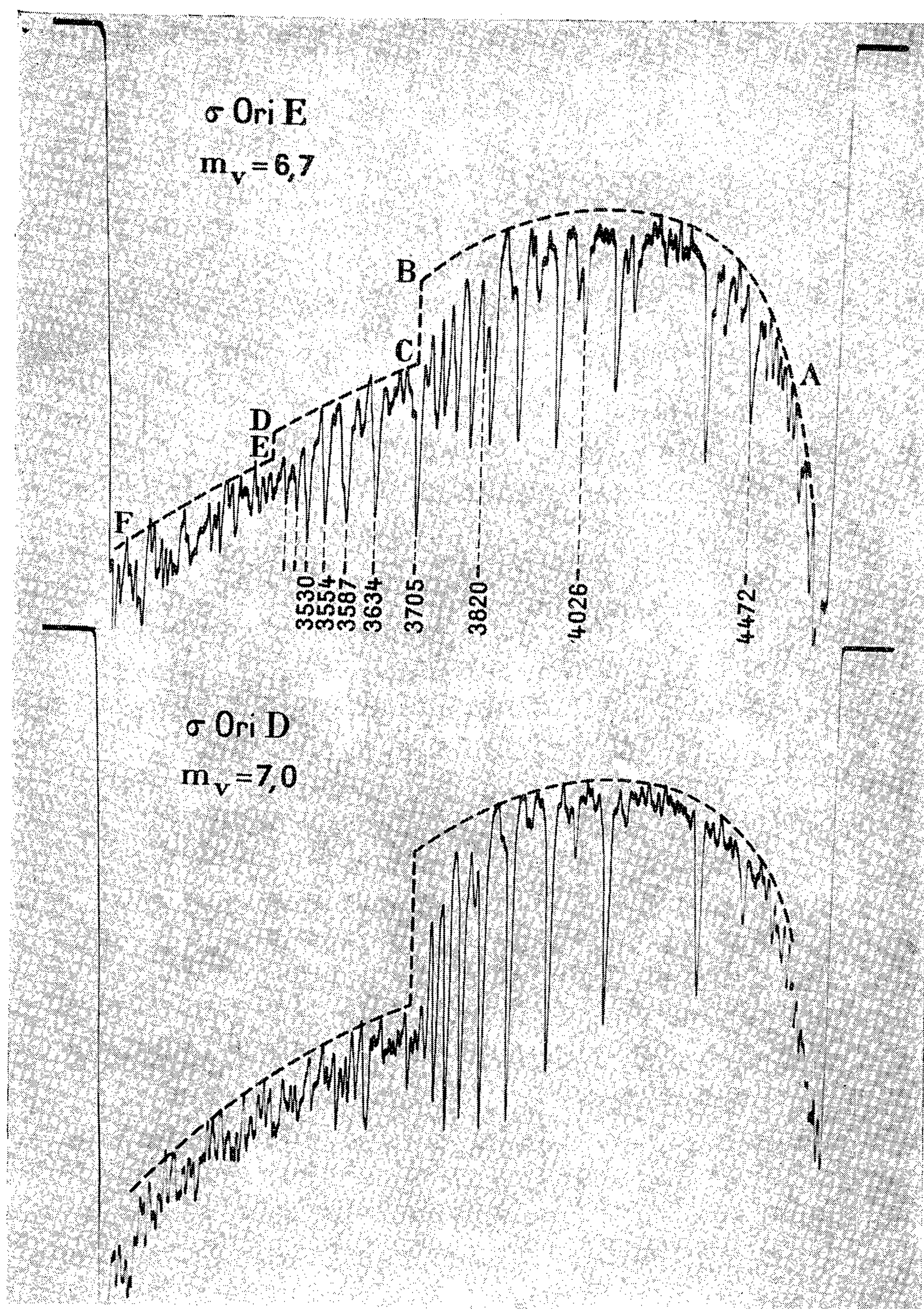
Note (*) de M. **Jacques Berger**, présentée par M. André Danjon.

Au cours de recherches sur les étoiles multiples des premiers types spectraux il a été reconnu que l'un des compagnons de σ *Ori* (désigné par E) était une étoile très riche en hélium.

La figure reproduit l'enregistrement microphotométrique du spectre de σ *Ori* E et à titre de comparaison, celui de σ *Ori* D.

Dans le système de classification que nous employons, une première détermination approximative des paramètres caractéristiques de σ *Ori* D

donne $\lambda_1 = 3760$, $D = 0,16$, ce qui correspond au type B 2,5 V de la classification MK.



On voit que les raies de l'hélium sont très développées dans σ *Ori* E : dans l'ultraviolet apparaît, outre une discontinuité de Balmer BC égale à 0,10 environ, une discontinuité de l'hélium DE de l'ordre de 0,03.

Comme dans HD 124 448 ([1]) les raies de He I sont renforcées du côté ultraviolet de la limite de Balmer.

(*) Séance du 30 avril 1956.

([1]) *Public. astr. Soc. Pacif.*, 59, 1947, p. 320.

ASTROPHYSIQUE. — *Calcul des raies d'absorption dans les spectres stellaires.* Note de M. **Henri van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

La méthode des fonctions de poids et de saturation est généralisée aux cas stellaires, ce qui permet un calcul rapide de toute raie d'absorption.

Par l'introduction de la fonction de saturation, J. C. Pecker a donné une méthode commode pour calculer une raie quelconque d'un spectre pris en un point du disque solaire ([1]).

Le calcul d'une raie stellaire fait intervenir une intégration supplémentaire sur $\mu = \cos\theta$ et n'a été traité que pour les raies faibles par Unsöld et Minnaert et pour les raies très fortes par Pecker ([2]). ([3]).

Notre intention est de généraliser la méthode des fonctions de saturation au cas des raies quelconques.

En un point du disque stellaire, la largeur équivalente est

$$w = \int_0^\infty \frac{I(\mu) - I_\lambda(\mu)}{I(\mu)}\, d\mu, \qquad \text{avec} \quad \mu = \cos\theta \qquad \text{et} \quad I(\mu) = \int_0^\infty B(\tau)\, e^{-\frac{\tau}{\mu}} \frac{d\tau}{\mu}.$$

Pour l'ensemble du disque

$$W = \int_0^\infty \frac{F - F_\lambda}{F}\, d\lambda, \qquad \text{avec} \quad F = 2\int_0^1 I(\mu)\,\mu\, d\mu;$$

qui pourra s'écrire

$$W = \int_0^\infty \frac{\int_0^1 I(\mu)\,\mu\, d\mu - \int_0^1 I_\lambda(\mu)\,\mu\, d\mu}{\int_0^1 I(\mu)\,\mu\, d\mu} = 2\int_0^1 \frac{\int_0^\infty [I(\mu) - I_\lambda(\mu)]\, d\lambda}{F}\, d\mu$$

$$= 2\int_0^1 w\, \frac{I(\mu)}{F}\,\mu\, d\mu.$$

Or w, largeur équivalente en un point du disque peut s'écrire ([1])

$$w = \frac{\pi e^2}{mc^2}\lambda^2 f \int_0^\infty g(\tau\mu)\, b(\tau)\, \varphi(xa)\, d\tau,$$

où $g(\tau\mu)$ est la fonction de poids, $b(\tau)$ le nombre d'atomes excités, $\varphi(xa)$ la fonction de saturation.

W se mettra sous la forme suivante, après interversion des intégrations sur τ et sur μ,

$$W = \frac{\pi e^2}{mc^2}\lambda^2 f \int_0^\infty b(\tau)\left[\int_0^1 g(\tau\mu)\,\frac{\displaystyle\int_0^\infty B(\tau)\,e^{-\frac{\tau}{\mu}}\frac{d\tau}{\mu}}{\displaystyle\int_0^\infty B(\tau)\,K_2(\tau)\,d\tau}\,\mu\varphi(xa)\,d\mu\right]d\tau,$$

que l'on écrira

$$W = \frac{\pi e^2}{mc^2}\lambda^2 f \int_0^\infty b(\tau)[G\Phi]\,d\tau,$$

où $[G\Phi]$ représente à la fois la fonction de poids et la fonction de saturation qu'il devient impossible de séparer l'une de l'autre.

Le calcul de $[G\Phi]$ peut être considérablement simplifié et peut être en grande partie réduit à l'utilisation d'une fonction tabulable à l'avance et utilisable ensuite, pour n'importe quelle raie et pour n'importe quel modèle — ce qui est le grand avantage de la méthode.

Dans le cas de l'absorption pure

$$g(\tau\mu) = \frac{1}{\mu}\,\frac{\displaystyle\int_\tau^\infty B(\tau')\,e^{-\frac{\tau'}{\mu}}\,d\tau' - B(\tau)\,e^{-\frac{\tau}{\mu}}}{\displaystyle\int_0^\infty B(\tau)\,e^{-\frac{\tau}{\tau}}\,d\tau}$$

et

$$[G\Phi] = \frac{1}{\displaystyle\int_0^\infty B(\tau)K_2(\tau)\,d\tau}\int_0^1 \frac{1}{\mu}\left[\int_\tau^\infty e^{-\frac{\tau'}{\mu}}[B(\tau') - B(\tau)]\,d\tau'\right]\varphi(xa)\,d\mu,$$

soit en intervertissant l'ordre des intégrations

$$[G\Phi] = \frac{1}{\displaystyle\int_0^\infty B(\tau)K_2(\tau)\,d\tau}\int_\tau^\infty [B(\tau') - B(\tau)]\int_0^1 e^{-\frac{\tau'}{\mu}}\,\frac{1}{\mu}\,\varphi(xa)\,d\mu\,d\tau',$$

où $x(\tau)$ et $a(\tau)$ sont invariants dans l'intégration sur τ'. Or l'expression de la fonction de saturation est, si l'on se reporte à la définition de Pecker (1)

$$\varphi(xa) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty H(a\nu)\,e^{-xH(a\nu)}\,d\nu$$

avec

$$x = \frac{1}{\mu}\int_0^\tau b(\tau)\,k_0(\tau)\,d\tau \qquad \text{et} \qquad H(a\nu) = \frac{k_\nu}{k_0}.$$

On peut donc écrire

$$\int_0^1 e^{-\frac{\tau'}{\mu}}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty H(a\nu)\,e^{-xH(a\nu)}\,d\nu\,d\mu = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty H(a\nu)\int_0^1 e^{-\frac{1}{\mu}[\tau' + x^\star H(a\nu)]}\,\frac{d\mu}{\mu}\,d\nu$$

en posant

$$x^* = \mu x = \int_0^\tau b(\tau)\, k_0(\tau)\, d\tau.$$

L'intégrale sur μ n'est autre que la fonction intégro-exponentielle

$$\int_0^1 e^{-\frac{1}{\mu}[x^* \mathrm{H}(a\nu)+\tau']} \frac{d\mu}{\mu} = \mathrm{K}_1[x^*\mathrm{H}(a\nu)+\tau'].$$

Nous pouvons ainsi définir une fonction φ' qui ne sera plus à proprement parler une fonction de saturation, mais une fonction poids-saturation, fonction de trois variable x^*, a, τ' tabulable à l'avance

$$\varphi'[x^+ a\tau'] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{H}(a\nu)\mathrm{K}_1[x^*\mathrm{H}(a\nu)+\tau']\, d\nu.$$

Des tables de cette fonction $\varphi'[x^+ a\tau']$ sont actuellement en préparation et seront bientôt publiées. Pratiquement on construira autant de fonctions $\varphi'[x^+ a\tau']$ qu'il faut de valeurs τ' pour faire l'intégration suivant la profondeur optique.

Dès lors

$$[\mathrm{G}\Phi] = \frac{\displaystyle\int_\tau^\infty [\mathrm{B}(\tau') - \mathrm{B}(\tau)]\,\varphi'[x^+ a\tau']\, d\tau'}{\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{B}(\tau)\,\mathrm{K}_2(\tau)\, d\tau}$$

est aisément calculable lorsqu'on a déjà tabulé la fonction φ'. Le calcul de W ne nécessite en plus que le calcul de $b(\tau)$ qui caractérise l'état d'excitation.

Ces formules permettent de retrouver les formules données par Unsöld ([2]) et Pecker ([3]) pour les raies faibles et les raies fortes.

1° Pour les raies faibles :

$$\varphi(xa) = 1, \qquad \varphi'[x^+ a\tau'] = \int_0^1 e^{-\frac{\tau'}{\mu}} \frac{1}{\mu}\, d\mu = \mathrm{K}_1(\tau')$$

et

$$[\mathrm{G}\Phi] = \frac{\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{B}(\tau')\,\mathrm{K}_1(\tau')\, d\tau' - \mathrm{B}(\tau)\,\mathrm{K}_2(\tau)}{\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{B}(\tau)\,\mathrm{K}_2(\tau)\, d\tau}.$$

2° Pour les raies fortes :

$$\varphi(xa) = \sqrt{a}\,\pi^{-\frac{1}{4}} x^{-\frac{1}{2}}, \qquad \varphi'(xa\tau') = \sqrt{a}\,\pi^{-\frac{1}{4}} x^{+-\frac{1}{2}} \int_0^1 e^{-\frac{\tau'}{\mu}} \frac{d\mu}{\mu^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{a}\,\pi^{-\frac{1}{4}} x^{+-\frac{1}{2}} \mathrm{K}_{1,5}(\tau')$$

et

$$[\mathrm{G}\Phi] = \sqrt{a}\,\pi^{-\frac{1}{4}} x^{+-\frac{1}{2}} \frac{\displaystyle\int_\tau^\infty \mathrm{B}(\tau')\,\mathrm{K}_{1,5}(\tau')\, d\tau' - \mathrm{B}(\tau)\,\mathrm{K}_{2,5}(\tau)}{\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{B}(\tau)\,\mathrm{K}_2(\tau)\, d\tau}.$$

(¹) PECKER, *Ann. Astr.*, 14, 1951. *Thèse*, ch. IV.
(²) UNSÖLD, *Z. Astr.*, 26, 1949, p. 200.
(³) PECKER, *Ann. Astr.*, 14, 1951, p. 383.

THERMODYNAMIQUE. — *Progression de la solidification des lingots prismatiques ou cylindriques compris entre deux bases non conductrices.* Note de M. **Pierre Vallet**, présentée par M. Eugène Darmois.

En admettant certaines hypothèses simplificatrices, Lightfoot (¹) a montré qu'une masse semi-infinie de métal liquide coulée instantanément contre la paroi plane indéfinie d'une lingotière semi-infinie initialement à 0° C, se solidifie progressivement et que l'épaisseur x de métal solidifié à l'instant t est uniforme et obéit à la loi suivante :

$$x = K\sqrt{t}. \qquad (1)$$

La constante K peut être calculée à l'aide d'une équation établie par N. M. H. Lightfoot (¹), en fonction de la température de coulée et de certaines grandeurs caractéristiques du métal.

Dans le cas pratique de lingotières prismatiques ou cylindriques d'épaisseur finie, l'équation (1) n'est guère satisfaite que pendant le premier tiers de la solidification dont la fin est beaucoup plus rapide que ne l'indiquerait la loi de Lightfoot. Diverses formules empiriques ont été proposées pour représenter l'ensemble des phénomènes sans qu'aucune théorie satisfaisante n'en ait été donnée.

De nombreux auteurs ont cherché à vérifier l'équation (1) sans exploiter le fait que, dans le cas schématique de Lightfoot, *le volume de métal solidifié est aussi proportionnel à* $\sqrt{t}$. Nous avons examiné si cette dernière propriété n'était pas plus exacte en pratique que celle que traduit l'équation (1).

Nous admettrons que la lingotière possède un axe de symétrie d'ordre > 2 et que dans tout plan perpendiculaire à cet axe, les contours externe et interne de la lingotière, de même que la frontière séparant les deux phases du métal coulé, sont homothétiques par rapport au point O d'intersection de l'axe et du plan. Désignons par R la distance de O à un point A du contour interne de la lingotière et par r la longueur OA′ homologue relative à la frontière de solidification à l'instant t. L'épaisseur de métal solidifié *mesurée dans la direction* OA est alors $x = R - r$. Un raisonnement simple montre que le rapport du volume v de métal solidifié à l'instant t au volume V solidifié en fin de solidification à l'instant T (où $r = 0$ et $x = R$) est

$$\frac{v}{V} = 1 - \frac{r^2}{R^2} \qquad (2)$$

ou encore, en fonction de x :

$$\frac{v}{V} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R}\right)^2. \tag{3}$$

Admettons que v soit proportionnel à $\sqrt{t}$, il viendra

$$\frac{v}{V} = \sqrt{\frac{t}{T}}. \tag{4}$$

En éliminant v/V entre les équations (3) et (4), on obtient

$$x = R\left[1 - \sqrt{1 - \sqrt{\frac{t}{T}}}\right]. \tag{5}$$

L'emploi de coordonnées réduites $\xi = x/R$ et $\tau = t/T$ variant entre 0 et 1 donne à l'équation (5) une forme simple ne contenant aucun autre paramètre :

$$\xi = 1 - \sqrt{1 - \sqrt{\tau}}. \tag{6}$$

Ces équations ne font aucune hypothèse sur la forme du contour de la lingotière assujetti seulement à posséder un centre de symétrie.

Lorsque t est petit par rapport à T, l'équation (5) devient :

$$x = \frac{R}{2}\sqrt{\frac{t}{T}}. \tag{7}$$

On retrouve la loi de Lightfoot comme première approximation mais pour avoir $x = R$ (fin de solidification) il faudrait $t = 4T$, le quadruple de la durée réelle, si cette loi était valable jusqu'à la fin de la solidification.

Si l'on représente x en fonction de t ou mieux ξ en fonction de τ, on obtient une courbe ayant la forme générale de celles qu'ont publiées de nombreux auteurs et, en particulier H. F. Bishop, F. A. Brandt et W. S. Pellini (²). Cette courbe présente une tangente verticale à ses deux extrémités et un point d'inflexion pour $\tau = 4/9 = 0,4444$.

La détermination de T (très importante au point de vue pratique) résulte, en principe, de la mesure d'un seul couple de valeurs de x et de t puisque R est donné. Par exemple, pour une lingotière de section carrée, $v/V = 0,5$ lorsque $\tau = 0,25$ et $\xi = (2 - \sqrt{2})/2 = 0,2929$.

Vérification expérimentale. — On calcule les valeurs de ξ correspondant à différentes valeurs de τ et on les compare à celles que donne l'expérience. Les valeurs que l'on trouvera dans le tableau ci-après sont déduites de deux courbes des auteurs cités ci-dessus (²) et relatives à deux coulées d'acier à 0,6 % de carbone effectuées dans des lingotières de section carrée de 175 mm de côté, dont les épaisseurs respectives étaient de 105 à 38 mm. La hauteur du lingot était de 580 mm. Les valeurs de ξ ont été prises à mi-hauteur.

$\frac{T}{t}$.	$\frac{x}{R}$ calculé.	$\frac{x}{R}$ mesuré lingotière épaisse.	$\frac{x}{R}$ mesuré lingotière mince.
0,10	0,173 1	0,178	0,178
0,20	0,256 5	0,267	0,244
0,30	0,327 5	0,330	0,305
0,40	0,393 7	0,386	0,365
0,50	0,458 8	0,445	0,422
0,60	0,525 2	0,510	0,495
0,70	0,595 9	0,588	0,560
0,80	0,675 0	0,682	0,656
0,90	0,773 5	0,797	0,777
0,95	0,840 9	0,860	0,854

Seconde approximation. — L'expérience montre que l'équation (4) n'est pas tout à fait exacte. On obtient une meilleure approximation en la remplaçant par la suivante :

(8) $$\frac{v}{V} = e^{a(1-\tau^2)}\sqrt{\tau}.$$

L'équation (6) prend alors la forme suivante :

(9) $$\xi = 1 - \sqrt{1 - e^{a(1-\tau^2)}\sqrt{\tau}}.$$

Le terme correctif ainsi introduit est faible : e^a valait environ 1,20 dans les coulées que nous avons examinées. Les valeurs données par B. Matuschka ([3]) relatives à des lingots cylindriques fournissent la vérification suivante de l'équation (8) :

τ	0,104 6	0,283 8	0,522 4	0,761 5
$\left(\frac{v}{V}\right)_{\text{calc.}}$	0,437 0	0,709 9	0,905 7	0,994 8
$\left(\frac{v}{V}\right)_{\text{mes.}}$	0,437	0,706	0,906	0,991

Dans le cas schématique de Lightfoot, la température de l'interface métal coulé/lingotière est constante et la quantité de chaleur perdue au total par la peau du lingot jusqu'à l'instant t est proportionnelle à $\sqrt{t}$ comme v. Dans le cas usuel, Bishop, Brandt et Pellini ([2]) ont montré que la température de la peau du lingot baisse constamment tandis que la face interne de la lingotière s'échauffe d'abord rapidement en 1 ou 2 mn puis sa température varie peu, le lingot s'étant décollé de la lingotière. Il en résulte que la différence de température entre la peau du lingot et la face interne de la lingotière diminue suivant la même loi exponentielle de τ que celle qui figure dans l'équation (8). Fort heureusement, ce phénomène perturbateur a une influence assez faible pour que l'équation (6) constitue déjà une représentation presque satisfaisante de la progression de la solidification.

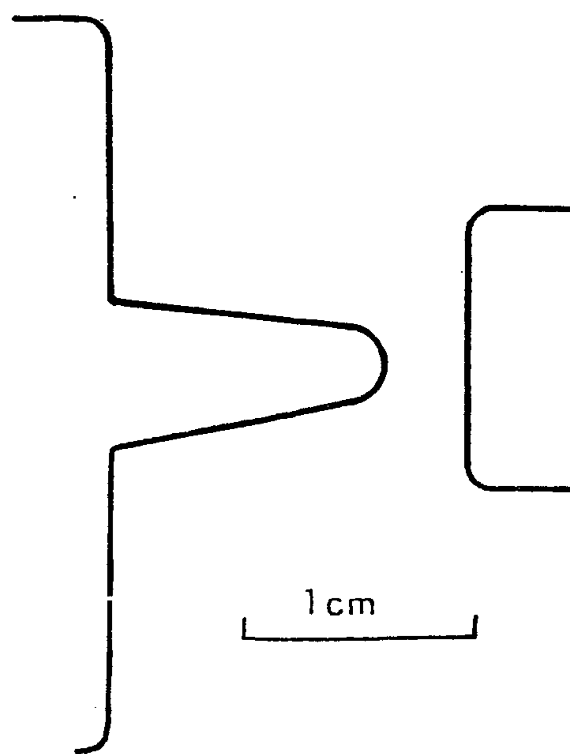
([1]) *J. Iron Steel Inst.*, **119**, 1929, p. 364.
([2]) *J. Metals*, **4**, 1952, p. 45.
([3]) *J. Iron Steel Inst.*, **124**, 1931, p. 361.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de l'état de surface sur les décharges électriques dans le vide*. Note (*) de M. **Robert Arnal**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que le régime de microdécharges électriques dans le vide a pour base un processus multiplicatif d'émission secondaire où des particules électrisées constituées principalement d'ions positifs hydrogène circulent dans un sens, des électrons et des ions négatifs hydrogène dans l'autre ([1]).

Comme il s'agit d'un phénomène de surface, nous avons modifié l'état de surface ordinaire de nos électrodes (résultant d'un polissage à l'abrasif ou électrolytique) en bombardant avec des ions l'une d'elles; nous avons mesuré ensuite le voltage seuil et relevé les caractéristiques des décharges dans les nouvelles conditions.

La surface d'une électrode est soumise à un bombardement d'ions d'argon, accélérés à 10 kV et avec un flux de 1 mA/cm² pendant 10 mn;



L'électrode décapée a été choisie en forme de tronc de cône de manière à ce que tout le sommet soit décapé et que la zone de contamination soit rejetée en dehors de l'espace utile interélectrodes (*fig.* 1). Alors que les microdécharges commencent avec la géométrie ci-dessus à 50 kV quand les deux électrodes sont en cuivre et polies à l'abrasif elles débutent à 80 kV quand la cathode a été nettoyée par ce procédé et à 90 kV quand c'est l'anode qui a subi le traitement ionique.

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante : une surface de cuivre, même dans le vide de 10^{-4} mm de Hg est recouverte d'une

couche d'oxyde et de gaz adsorbés. L'effet du bombardement est de supprimer l'oxyde, mais entre la fin du bombardement et l'application de la tension, la couche de gaz adsorbés s'est reconstituée. D'autre part, le bombardement prolongé a pour effet de dégazer en volume le métal en créant un gradient de concentration et fournit ainsi une cause à la diffusion du gaz occlus vers la surface. L'élévation du voltage seuil après un bombardement de l'anode confirme donc le rôle de l'hydrogène à la surface de cette électrode.

Par contre, un fait nouveau et important apparaît dans le mécanisme cathodique; *l'existence de la couche d'oxyde semble être nécessaire pour l'obtention de coefficients d'émission secondaire élevés.* Les résultats obtenus par Bourne (²) ont montré que les particules négatives sont plusieurs centaines de fois plus nombreuses que les particules positives. Il est donc vraisemblable que les ions hydrogènes tombant sur la fine pellicule isolante d'oxyde créent un champ électrique suffisamment intense pour permettre l'émission froide.

Une autre série d'expériences a été réalisée en décapant la surface par une décharge gazeuse. Le résultat sur l'état de surface est encore le même si ce n'est qu'il se dépose à la surface une pellicule de métal vaporisé. On constate que le seuil des microdécharges s'élève aussi mais dans des proportions moindres : 70 kV pour le décapage de la cathode, 75 kV pour celui de l'anode. La comparaison entre les deux séries d'expériences montre que la présence de métal vaporisé, faiblement lié, change qualitativement le phénomène et il est possible qu'interviennent alors dans les échanges des ions métalliques.

D'autre part, la présence d'ions hydrogène positifs et négatifs produit une pulvérisation d'atomes métalliques qui se retrouvent sur l'autre électrode, mais, comme les spectres de masses l'ont prouvé, ils ne sont pas chargé et ne jouent pas de rôle actif dans l'émission secondaire.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(¹) ARNAL, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 308.

(²) *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 625.

ÉLECTRICITÉ. — *La détermination des relations tension-courant dans les systèmes ionisants simples. Application à l'électrofiltre à plaques.* Note (*) de M. **JEAN DUPUY**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une précédente Note (¹) nous indiquions des formules déterminant le champ ionisé dans quelques systèmes simples. Pour que ces formules soient directement utilisables, il est nécessaire de connaître pour de tels systèmes la

répartition des courants sur l'électrode extérieure et la relation « tension courant »; nous traitons ici ce dernier problème avec une approximation suffisante pour les cas de la pratique industrielle. Exemple envisagé : l'électrofiltre à plaques.

Pour un fil ionisant de rayon a tendu dans l'axe d'un cylindre extérieur de rayon R, on connaît la relation liant le courant total par centimètre de fil ionisant J à la tension appliquée V. Si V_0 est le potentiel de seuil d'effet couronne et E_0 le champ correspondant, on sait que si k est la mobilité ionique

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{F(\alpha)}{\operatorname{Log}\frac{R}{a}},$$

avec

$$\alpha = \frac{2J}{k}\frac{R^2}{a^2 E_0^2} \qquad \text{et} \qquad F(\alpha) = \sqrt{1+\alpha} - 1 + \operatorname{Log}\frac{2}{1+\sqrt{1+\alpha}},$$

la répartition des courants sur l'électrode extérieure étant indépendante du courant d'ionisation et déterminée si j_s est la densité de courant à la surface de l'électrode extérieure, par

$$\frac{R j_s}{J} = \frac{1}{2\pi}.$$

Dans un système quelconque, la théorie et l'expérience montrent que pour chaque tension appliquée au fil ionisant, on a une répartition de courant particulière sur l'électrode extérieure. Pratiquement, la méthode indiquée par W. Deutsch ([2]) reste intéressante pour fournir des valeurs approchées par défaut pour les courants d'ionisation. Ces relations sont de la forme

$$J = AkV(V - V_0),$$

A étant une constante dépendant de la forme des électrodes.

Appliquant la méthode de Deutsch, nous avons déterminé A dans deux cas particuliers.

Nappe de fils parallèle à un plan. — Si d est l'écartement des fils et h la distance d'un fil au plan, nous trouvons, si $h = d$,

$$A = 0,86\frac{1}{d^2\left[2\pi + \operatorname{Log}\frac{d}{2\pi a}\right]}.$$

Nappe de fils parallèles et à égale distance de deux plans. — Si d est l'écartement des fils et $2h$ la distance des plans, il vient

$$A = \frac{\pi\nu}{d^2\left[\pi\frac{h}{d} + \operatorname{Log}\frac{d}{2\pi a}\right]} \qquad \left(\frac{h}{d} \geqq \frac{3}{4}\right),$$

ν est déterminé simplement pour chaque rapport h/d si l'on a au préalable déterminé graphiquement pour le rapport h/d minimum.

Pour $h/d = 1$:

$$A = \frac{1,07}{d^2\left[\pi + \text{Log}\,\frac{d}{2\pi a}\right]}.$$

La méthode de Deutsch ne fournissant pas de formules simples déterminant la répartition des courants sur l'électrode extérieure, nous avons déterminé de telles formules pour les deux schémas envisagés, à partir des expressions générales du champ ionisé. Les formules obtenues par les différentes méthodes,

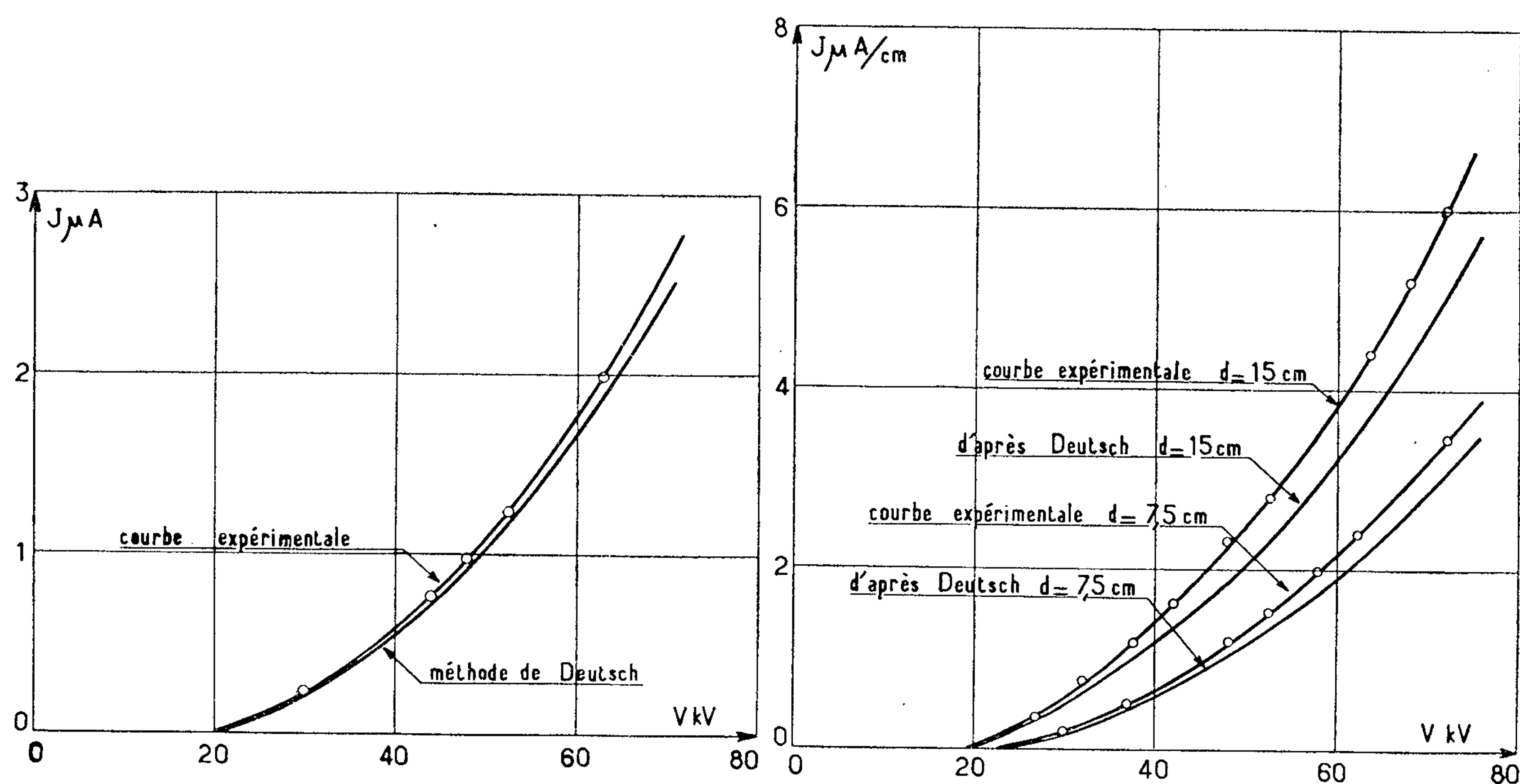


Fig. 1. — Nappe de fils-plan.
Relation tension-courant, $h = d = 15$ cm ; $a = 0,025$ cm.

Fig. 2. — Nappe de fils entre deux plans.
Relation tension-courant ; $h = 15$ cm ; $a = 0,025$ cm.

pour la répartition des courants, ne donnent pourtant, si on les compare avec l'expérience, que des résultats grossièrement approchés pour les forts courants d'ionisation même si l'on excepte les lignes de force singulières. Ceci doit être imputé à l'insuffisance des hypothèses simplificatrices qui ont permis l'étude théorique. De même la relation tension-courant qui tient compte des formules simples établies pour la répartition des courants ne conduit pas à une meilleure approximation que celle fournie par la méthode de Deutsch.

Dans le cas de la nappe de fils entre deux plans, c'est-à-dire de l'électrofiltre à plaques, nous avons étudié théoriquement et expérimentalement l'influence d'une modification de l'écartement des fils ionisants. Si l'on cherche à recueillir sur une portion donnée de longueur L de plateau le courant maximum, pour une tension donnée sur les fils de rayon déterminé, on met en évidence un nombre optimum de fils ionisants. Exemple :

$a = 0,025$ cm ; $L = 100$ cm ; $V = 60$ kV ; $h = 15$ cm.

On trouve alors 17 fils en admettant qu'il y ait un fil au droit de chaque limite de la bande envisagée.

Nous avons enfin pu analyser le fonctionnement industriel de l'électrofiltre à l'aide de la formule donnant le champ E en chaque point. Si nous envoyons en un point déterminé d'un tel appareil des sphérules de verre de $d = 10\ \mu$ de diamètre, avec une charge Q nulle et une vitesse égale à la vitesse d'entraînement réalisée en fonctionnement industriel, on peut prédéterminer les trajectoires de telles particules. L'ordre de grandeur des résultats expérimentaux s'accorde avec les résultats théoriques *en tenant compte du temps de charge de telles particules*. Pour l'établissement des formules théoriques nous avons résolu le système formé d'une part par l'équation donnant le courant de charge de la particule où ρ est la densité de charge supposée constante

$$\frac{dQ}{dt} = k\pi\rho\frac{(Q_0 - Q)^2}{Q_0}, \qquad \text{avec} \quad Q_0 = \frac{3}{4}Ed^2$$

et d'autre part par l'équation dynamique du mouvement. Pour cette dernière loi, la loi de résistance envisagée était la loi de Stokes et l'inertie de la particule était négligée.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) J. Dupuy, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1140.

(2) *Ann. Physik*, **16**, 1933, p. 568.

MAGNÉTISME. — *Influence des ions alcalins et alcalinoterreux sur la perméabilité initiale des ferrites de manganèse-zinc*. Note de MM. **Charles Guillaud**, **Bogdan Zega** et **Gérard Villers**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs étudient l'action des ions alcalins et alcalinoterreux sur la perméabilité initiale des ferrites de manganèse-zinc et lient cette action au rayon ionique et à la polarité de l'ion.

Nous avons mis en évidence que la présence d'ions étrangers dans les ferrites modifiait profondément la valeur de la perméabilité initiale de ces matériaux (1). La présente étude a pour but de préciser l'influence des ions alcalins et alcalinoterreux sur la perméabilité initiale des ferrites mixtes de manganèse et de zinc.

Nous avons préparé à cet effet des ferrites à partir d'un mélange initial renfermant 52,5 % mol de Fe_2O_3, 28,5 % mol de MnO (l'oxyde de manganèse, quel qu'il soit, étant compté en MnO), 19 % mol de ZnO. Les matières premières préparées dans ce but contenaient moins de 0,01 % en poids d'impuretés. Les alcalins et alcalinoterreux ont été introduits soit sous forme d'une coprécipitation avec l'un des oxydes du mélange initial, soit par

imprégnation du mélange d'oxydes avec une solution d'un sel facilement décomposable à chaud. Les conditions de traitement thermique ont été adaptées afin d'obtenir des matériaux de même composition chimique (sensiblement 50 % mol en Fe_2O_3, les autres ions bivalents étant Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}) et de même structure granulaire, tant en ce qui concerne les ferrites témoins ne contenant pas d'impuretés, que ceux renfermant les ions étrangers. La perméabilité initiale dépendant, comme nous l'avons montré, de la dimension des cristallites ([2]), il était nécessaire que les grains aient, dans tous les ferrites étudiés, des dimensions sensiblement identiques, pour que l'étude sur l'influence des impuretés soit valable.

Pour représenter nos résultats nous avons tracé, pour chaque impureté et pour chaque série d'essais relative à cette impureté, les courbes donnant μ_0/μ en fonction de la teneur moléculaire en impureté, μ_0 étant la perméabilité initiale du témoin et μ celle du ferrite contenant l'impureté. Les courbes 1 de la figure 1 sont relatives au potassium, deux courbes ont été tracées, ce sont les courbes limites de nos essais, elles permettent de définir, pour chaque impureté, les écarts observés. Les courbes se rapportant aux autres ions étrangers présentent sensiblement le même aspect. Sur ces courbes, nous distinguerons deux régions, celles où la variation de μ_0/μ en fonction de b % est pratiquement linéaire et importante et celle où, après un coude très accusé, le rapport μ_0/μ reste sensiblement constant. Nous considérons que la première partie de la courbe traduit l'entrée de l'impureté dans les réseaux des cristallites et la seconde partie son entrée dans les « joints ». Chaque ions alcalin et alcalino-terreux atteint donc une limite de solubilité dans les réseaux des cristallites que l'on peut déterminer sur la courbe $\mu_0/\mu = f(b\ \%)$.

Nous avons lié l'action de l'impureté à son rayon ionique. Les courbes 2 de la figure 1 traduisent ces phénomènes en ce qui concerne les ions alcalins et les ions alcalinoterreux, en ordonnées sont portées les valeurs de $k = [(\mu_0/\mu - 1)]/(1/\%\ \text{mol})$ qui définissent les tangentes à l'origine des courbes 1 et en abscisses les rayons ioniques. Les parties hachurées sont déduites des écarts observés d'après le tracé des deux tangentes aux courbes relatives à chaque impureté. Les courbes 2 montrent, d'une part, l'action du rayon ionique et, d'autre part, l'influence de la polarité de l'ion. Pour justifier ces propriétés nous admettons que les tensions internes augmentent quand le rayon de l'ion croît et que, à rayon ionique égal, le réseau subit des tensions plus fortes lorsque la polarité est plus élevée par suite de la moins facile déformabilité de ces ions. Nous attribuons l'action des ions étrangers sur la perméabilité initiale uniquement aux tensions internes, car nous n'avons pas constaté de modifications notables apportées aux valeurs de λ (magnétostriction) et de K (de l'énergie magnétocristalline).

Nous signalerons également un phénomène secondaire encore mal connu;

on observe dans certains cas, particulièrement avec les alcalinoterreux, une montée très rapide de μ_0/μ au moment où l'on atteint le coude de la courbe 1,

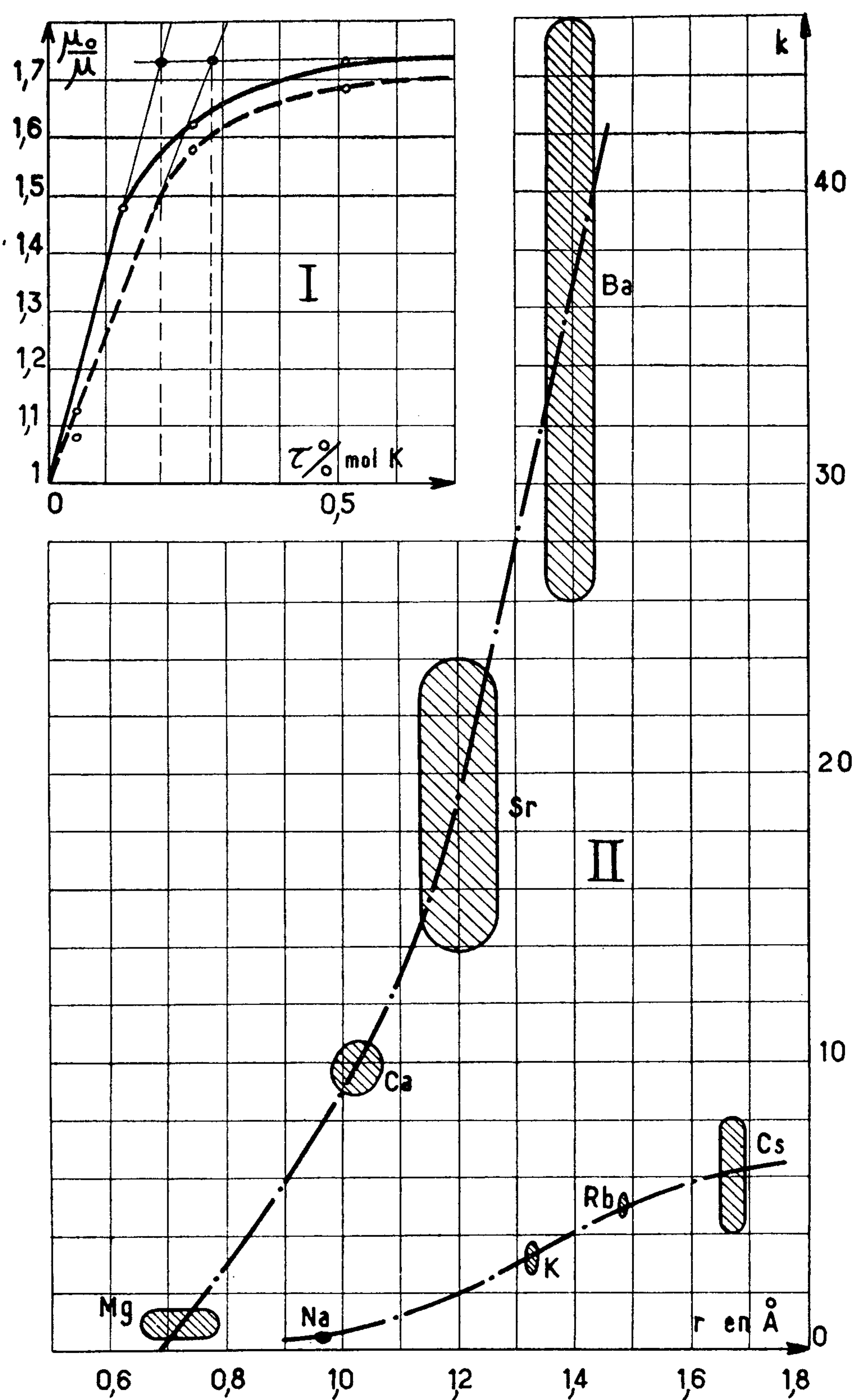


Fig. 1.

il est probable qu'au moment où l'ion alcalinoterreux sort du réseau, la cristallisation du ferrite est facilitée par suite de la formation d'une phase nouvelle qui sert de fondant.

Les teneurs limites de solubilité des ions peuvent être représentées par la relation $\% \lim = a e^{-br}$, r étant le rayon ionique, a et b ayant respectivement,

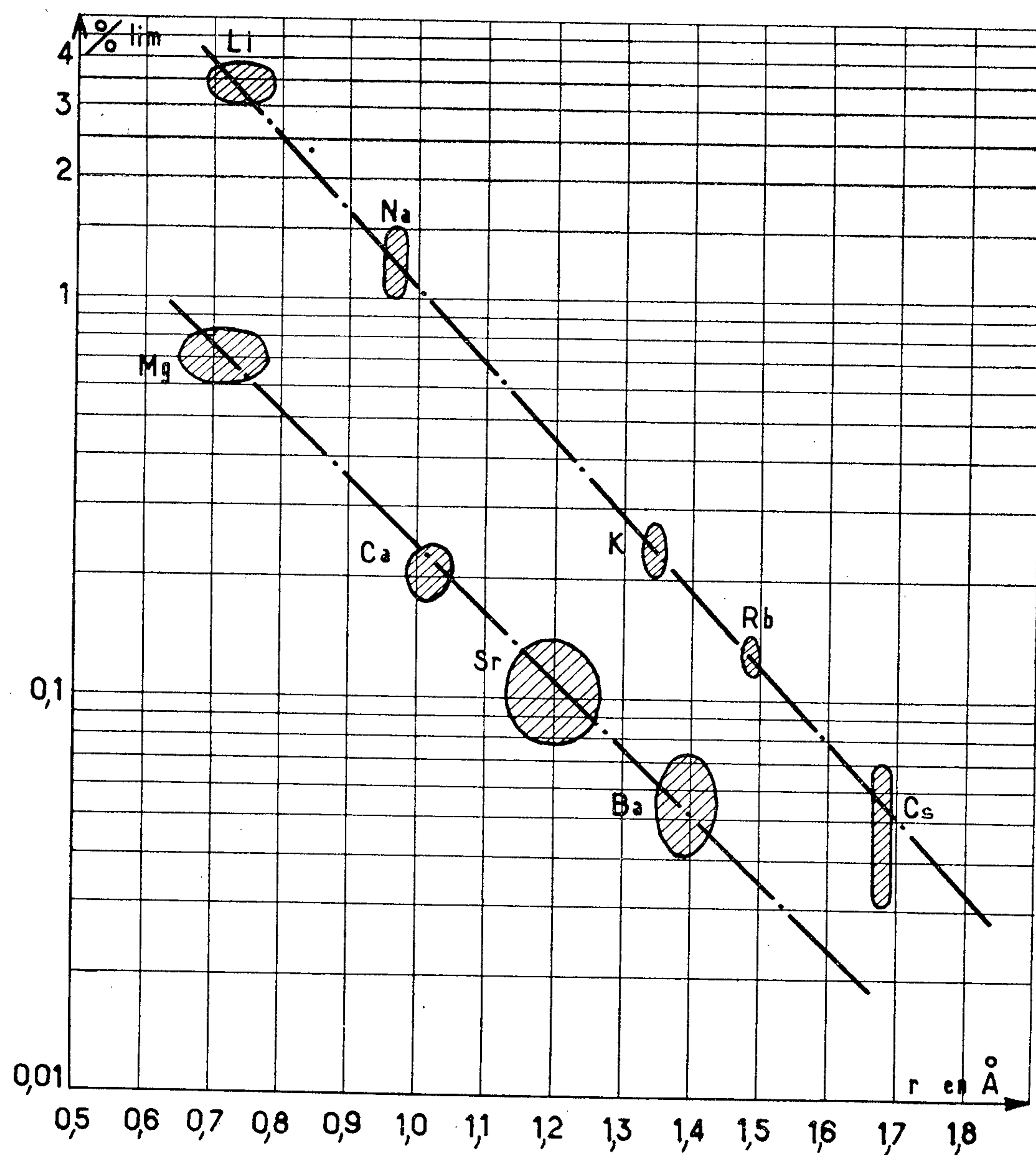


Fig. 2.

pour les ions alcalins, les valeurs 1,8 et 0,8 et pour les ions alcalinoterreux 1,8 et 0,7; la figure 2 traduit ces résultats.

(1) Ch. Guillaud, *Matériaux magnétiques et procédés pour leur fabrication* (brevets français : nos 1 093 965 et 63 998).

(2) Ch. Guillaud, *Perfectionnement aux matériaux ferromagnétiques du genre ferrites*, (Brevet français no 1.110.334).

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques de* $MnAu_4$.

Note (*) de M. **André-J.-P. Meyer**, transmise par M. Gabriel Foëx.

A. Kussmann et E. Raub (1) ont mis en évidence l'existence d'un composé défini $MnAu_4$, que nous dénommerons γ', produit à 420° C par déformation

quadratique du cube à faces centrées γ stable à haute température. Cette phase γ' serait ferromagnétique avec un point de Curie voisin de 100° C.

Les propriétés magnétiques de $MnAu_2$ présentant des caractères remarquables (2) nous avons voulu préciser celles de $MnAu_4$. L'alliage étudié a été préparé par fusion au four à induction sous atmosphère d'argon à partir de manganèse et d'or pur, puis recuit successivement pendant 20 h à 800° C et pendant 48 h à 350° C.

Nous avons vérifié que cet alliage est effectivement ferromagnétique. Son point de Curie se situe à 88° C. Près de cette température la variation de l'aimantation observée dans des champs faibles n'est pas rigoureusement réversible. L'étude de l'aimantation en fonction des champs élevés montre que la loi d'approche à la saturation est linéaire en a/H avec une dureté a très élevée, $a = 600$ à 90° K, qui s'abaisse linéairement à température croissante : $a = 400$ à 270° K. La variation de l'aimantation en fonction de la température a été étudiée entre 90 et 270° K : elle s'avère linéaire en T^2 entre 90 et 200° K. Les extrapolations vers les champs infinis et vers 0° K permettent de calculer un moment à saturation de 4,15 μ_B pour la molécule de $MnAu_4$. Il est probable que ce moment élevé est dû au seul atome de manganèse, qui semble donc être ionisé malgré la forte concentration en électrons libres due aux atomes d'or.

A la température ambiante l'alliage présente un champ coercitif d'environ 250 Oe. Enfin l'aimantation rémanente de l'ellipsoïde étudié ($H_a = 180$ Oe), mesurée dans un champ extérieur nul, est environ 20 % de l'aimantation à saturation et ne varie que faiblement en fonction de la température entre 90 et 270° K.

Les inverses des susceptibilités mesurées au-dessus du point de Curie sont représentés en fonction de la température sur la figure 1 pour trois séries d'expériences consécutives. L'examen du graphique permet de reconnaître que :

1° La susceptibilité de $MnAu_4$ obéit au-dessous et au-dessus de la température de transformation, qui se situe à 400°C, à une loi de Curie-Weiss ;

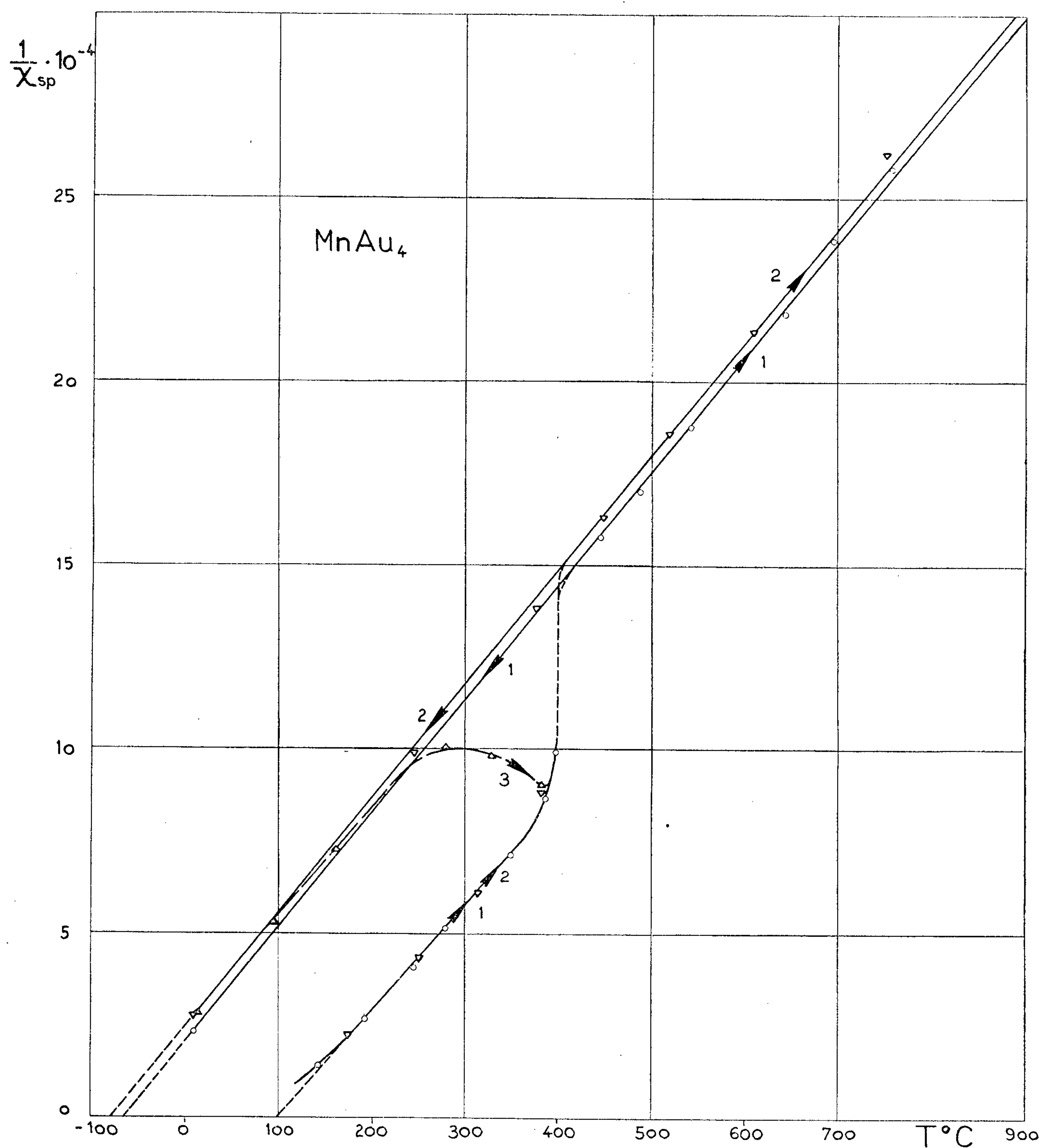
2° Un refroidissement rapide permet de conserver jusqu'à température ambiante l'état métastable du cube à faces centrées γ normalement stable au-dessus de 400° C ;

3° Un recuit d'environ 2 h (durée de la mesure) permet de transformer cet état métastable en la structure γ' stable au-dessous de 400° C.

Dans le tableau ci-dessous figurent dans l'ordre : les points de Curie paramagnétiques Θ_p, les constantes de Curie spécifiques C_{sp}, les moments paramagnétiques μ_p qu'on en déduit, les coefficients de champ moléculaire spécifiques $n = \Theta/C_{sp}$ caractérisant les deux états de l'alliage.

	Θ_p °K.	C_{sp}.	μ_p.	n_{sp}.	Θ_f °K.	μ_B.
$MnAu_4$ γ'	373	$3{,}50.10^{-3}$	4,85	107 000	361	4,15
$MnAu_4$ γ	203	$3{,}22.10^{-3}$	4,65	63 000	123	–

On remarque que l'état γ est caractérisé par un point de Curie $\Theta_p = -70^\circ C$. Nous avons vérifié que cet état métastable est effectivement ferromagnétique avec un point de Curie Θ_f à $-150^\circ C$. La température la plus basse que nous



pouvons atteindre se situant à $-196^\circ C$ il ne nous a malheureusement pas été possible de pousser plus loin l'étude des propriétés ferromagnétiques de cette phase γ.

De ce qui précède on peut conclure que $MnAu_4\,\gamma'$ est un vrai ferromagnétique qui subit à $400^\circ C$ une transformation entraînant une forte régression du point de Curie, une petite diminution de moment, et une forte diminution du

coefficient de champ moléculaire. Le phénomène présente quelque analogie avec celui qui caractérise la transformation à 360°C de MnBi ([3]).

(*) Séance du 23 avril 1956.

([1]) *Z. Metallkunde*, 47, 1956, p. 9.

([2]) A.-J.-P. MEYER et P. TAGLANG, *Comptes rendus*, 239, 1954, p 961 et 1611; *J. Phys. Rad.*, 17, 1956 (sous presse).

([3]) A.-J.-P. MEYER et P. TAGLANG, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 63 S.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Biréfringence et dichroïsme rectiligne du papier à* 9 350 MHz. Note de MM. **Roger Servant** et **Jean Gougeon**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans le cadre d'une étude générale des diélectriques stratifiés, il nous a paru intéressant d'étudier la constante diélectrique (complexe) du papier en feuilles empilées, suivant que ces feuilles se présentent parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique de l'onde électromagnétique incidente.

Nous avons effectué les mesures à 9 350 MHz, en utilisant des guides d'onde rectangulaires et le mode TE_{01}. Après divers essais et pour ne pas avoir à tenir compte des réflexions multiples qui compliquent l'interprétation (quand on opère avec des échantillons courts placés entre un mesureur d'ondes stationnaires et un court-circuit), nous nous sommes arrêtés à la méthode directe de mesure des ondes stationnaires *dans* le diélectrique lui-même : Nous utilisons un banc de mesures comprenant un klystron 723 AB, un ondemètre entre atténuateurs, un mesureur d'ondes stationnaires du type déjà décrit ([1]) et un élément de guide d'onde terminal fermé par un piston réglable. Le mesureur d'ondes stationnaires est rempli, jusqu'au court-circuit, de feuilles de papier empilées dans le bloc desquelles on ménage une fine rainure pour le passage de la sonde.

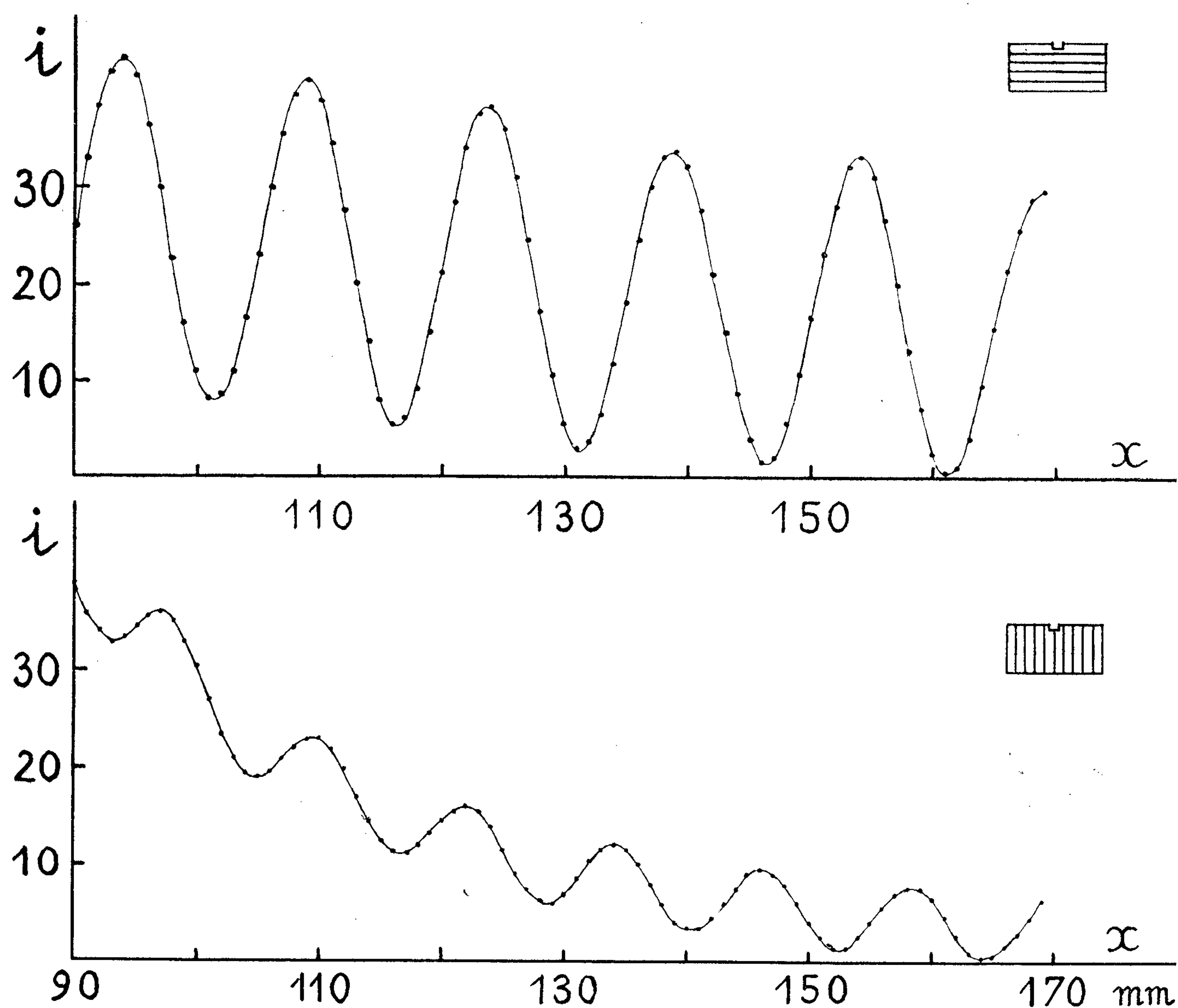
Dans ces conditions, on relève, par exemple pour un papier *kraft* (de 0,11 mm d'épaisseur et 0,91 g/dcm^2), les courbes de la figure 1. Elles montrent que pour les deux orientations envisagées, absorption et réfraction, sont très inégales.

La propagation guidée peut être caractérisée — en employant le langage de l'optique — par l'indice de réfraction ν_g et le coefficient d'absorption μ_g. Pour obtenir ν_g on forme le quotient λ/λ_g de la longueur d'onde d'émission à l'air libre par la longueur d'onde relevée dans le guide rempli de diélectrique. Pour obtenir μ_g il suffit de passer des courbes d'intensité de la figure 1 aux courbes d'amplitudes (en $\sqrt{i}$ à cause de la réponse quadratique du détecteur), puis aux courbes moyennes, enfin aux droites transformées logarithmiques (à base e) de ces courbes, dont le coefficient angulaire est μ_g.

On trouve ici, pour le papier kraft utilisé :

$$(\nu_g)_{\parallel} = 1,34, \qquad (\nu_g)_{\perp} = 1,07;$$
$$(\mu_g)_{\parallel} = 0,19, \qquad (\mu_g)_{\perp} = 0,07.$$

On peut, d'autre part, passer de la propagation guidée à la propagation dans l'espace libre : Soit $n = \nu - j\varkappa$ l'indice de réfraction dans cet espace. On



trouve en première approximation (en négligeant $\varkappa^2$ vis-à-vis de ν^2, ce qui est licite ici) :

$$\nu^2 = \nu_g^2 + p,$$
$$\varkappa = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\nu_g}{\sqrt{\nu_g^2 + p}} \mu_g,$$

où p désigne, selon l'usage, la quantité $(\lambda/2a)^2$, a étant la largeur du guide.

Ces formules donnent dans le cas envisagé

$$\nu_{\parallel} = 1,52, \qquad \nu_{\perp} = 1,28;$$
$$\varkappa_{\parallel} = 8,5.10^{-2}, \qquad \varkappa_{\perp} = 3.10^{-2}$$

[soit encore $(\varepsilon')_{\parallel} = 2,30$ $(\mathrm{tg}\,\delta)_{\parallel} = 0,10$ $(\varepsilon')_{\perp} = 1,64$ $(\mathrm{tg}\,\delta)_{\perp} = 0,05$]. *On voit,* en particulier, *combien la biréfringence est importante.* Elle vaut ici

$$\nu_{\parallel} - \nu_{\perp} = 0,24.$$

Resterait à étudier, sur de nombreux papiers, comment dichroïsme et biréfringence dépendent des divers facteurs : traitements, charges, épaisseurs, feutrage, etc. et spécialement comment la biréfringence dépend de l'orientation mécanique de la cellulose des fibres. Nous avons déjà noté, par exemple, que $\nu_{\parallel} - \nu_{\perp}$ passe de 0,26 pour certains papiers à 0,11 pour certains filtres et 0,08 pour certains buvards.

(1) R. SERVANT, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 99 S.

OPTIQUE. — *Correspondance en amplitude entre un objet plan et son image à travers un système optique centré.* Note (*) de M. **PIERRE DUMONTET**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie la correspondance en amplitude entre un plan objet et son image à travers un système optique centré. On montre à quelle condition cette correspondance peut être assimilée à un filtre. On indique deux expériences dont les résultats concordent avec les résultats théoriques.

1. *Introduction.* — L'étude de l'image en éclairage monochromatique cohérent ou partiellement cohérent (1), (2), (3), fait jouer un grand rôle à la correspondance en amplitude complexe entre le plan objet P et le plan image P_1, conjugué de P par rapport à un système optique centré D. Soient A(M) et $A_1(M_1)$ les amplitudes complexes respectives aux points M de P et M_1 de P_1. On choisira les unités et paramètres de telle sorte qu'un point M de P et son conjugué M′ de P_1 soient repérés par les mêmes nombres. Par suite de la linéarité évidente du problème, on a, entre A et A_1, la relation suivante :

$$A_1(M_1) = \int A(M)\,S(M_1, M)\,dM, \tag{1}$$

où $S(M_1, M)$ est l'amplitude complexe en M_1 dans la tache de diffraction correspondant au point objet M. J'ai calculé la fonction $S(M_1, M)$ dans le cas d'un système optique centré pas trop ouvert; on trouve (4) :

$$S(M_1, M) = e^{i\pi n_1 \lambda\left[\left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_0}\,\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)|M|^2 - \frac{|M_1|^2}{d_1}\right]}\,s(M_1 - M) \tag{2}$$

(n_1, indice du milieu image; λ, longueur d'onde dans le vide; d_0, distance algébrique du plan principal image au plan image, le sens positif étant celui de la propagation de la lumière; d_1, distance algébrique du plan de la pupille de sortie au plan image; γ, grandissement relatif à P et P_1). L'unité de longueur

dans P_1 a été prise égale à λ. La fonction $s(M)$ est la transformée de Fourier de la transparence de la pupille de sortie, si on a choisi convenablement les paramètres.

2. *Approximation par un filtre.* — En général, on ne tient pas compte de l'exponentielle de (2), confondant ainsi S avec s. La correspondance (1), qui devient alors invariante par translation, représente un filtre :

$$A_1(M_1) = \int A(M)\, s(M_1 - M)\, dM, \tag{3}$$

une discussion complète ([4]) montre que (3) ne constitue une bonne approximation de (2) que dans un domaine central très réduit.

3. *Approximation plus précise.* — On peut conserver la commodité de la forme (3), tout en tenant compte complètement de l'exponentielle précédemment négligée dans (2), en remplaçant dans (3) les fonctions A_1 et A respectivement par

$$\begin{cases} A'_1 = A_1(M_1)\, e^{i\pi n_1 \lambda \frac{|M_1|^2}{d_1}}, \\ A' = A\,(M)\, e^{i\pi n_1 \lambda \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_0}\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right)|M|^2}. \end{cases} \tag{4}$$

A' et A'_1 s'interprètent comme étant les amplitudes complexes respectivement sur deux sphères S et S_1 centrées sur les pupilles d'entrée et de sortie du système optique et tangentes en O et O_1 aux plans P et P_1 (O et O_1 sont les points d'intersection de l'axe du système optique avec les plans P et P_1). D'où le résultat suivant : la correspondance en amplitude objet-image est, avec une bonne approximation, un filtre, à condition de remplacer les amplitudes dans P et P_1 par les amplitudes des points « correspondants » sur S et S_1. L'écart par rapport à l'approximation des filtres réside essentiellement en un effet de phase dû aux chemins optiques séparant les points des calottes sphériques de leurs projections sur P et P_1. On peut d'ailleurs corriger cet effet en plaçant des lentilles de distances focales convenables sur P et P_1.

4. *Expériences de vérification.* — Si l'on ne s'intéresse qu'à l'intensité de l'image, on peut confondre l'intensité dans P_1 et l'intensité correspondante sur S_1. Il n'y a plus alors qu'à tenir compte de l'effet de phase $e^{i\Delta\varphi}$ entre P et S. Pour un petit domaine du plan objet, on peut prendre une approximation linéaire de $\Delta\varphi$ par rapport aux coordonnées de M. Le terme $e^{i\Delta\varphi}$ traduit alors une sorte de changement de fréquence de l'amplitude complexe, valable dans le petit domaine considéré et fonction de la position de ce dernier. En examinant l'image, à travers D, d'un réseau éclairé de façon cohérente et tel que, dans l'approximation des filtres, toutes ses fréquences harmoniques soient éliminées dans la transmission, il est possible que, grâce à ce changement de fréquence local, le réseau soit visible sur certaines portions du plan image et invisible sur d'autres. J'ai pu réaliser des expériences confirmant ce fait. J'ai

aussi pu mettre en évidence le terme exponentiel de (2) en réalisant des interférences dans le plan image entre $A_1(M_1)$ et une onde plane directe ne traversant pas D.

(*) Séance du 9 avril 1956.
(1) H. H. HOPKINS, *Proc. Roy. Soc.*, A, **208**, 1951, p. 263; A, **217**, 1953, p. 408.
(2) E. WOLF, *Proc. Roy. Soc.*, A, **230**, 1955, p. 246.
(3) A. BLANC-LAPIERRE et P. DUMONTET, *Rev. Opt.*, **34**, 1955, p. 1.
(4) P. DUMONTET, *Optica Acta*, **2**, 1955.

OPTIQUE. — *Variation avec la longueur d'onde des constantes optiques de l'argent en couche mince.* Note de M. **JEAN TROMPETTE**, présentée par M. Jean Cabannes.

On a déterminé, par la méthode de Malé, les constantes optiques de l'argent en couche mince, pour différentes longueurs d'onde, dans le voisinage de la bande de transparence que présente ce métal vers 3 200 Å.

Nous nous sommes proposé d'étudier les variations des constantes optiques de l'argent en lames minces dans le voisinage de la bande de transparence que présente ce métal dans le proche ultraviolet. L'argent était déposé sur un support légèrement prismatique en quartz, par évaporation-condensation à la vitesse de 1,6 mμ/mn, dans un vide voisin de 10^{-5} mm de mercure.

Nous avons mesuré, en incidence normale, le facteur de transmission T, les facteurs de réflexion, côté air R, et côté support R', pour différentes longueurs d'onde comprises entre 2 300 Å et 7 000 Å. Ces mesures ont été faites dans l'air, à la température ordinaire, au moyen d'un appareillage déjà décrit (1). L'épaisseur de la lame, déduite d'une pesée en supposant la densité de l'argent en lame mince égale à celle de l'argent massif, était de 16,3 mμ.

Comme, dans le visible, R, R' et T ne sont pas indépendants, ils sont liés, à la précision des mesures, par la relation de H. Wolter (2)

$$n_1(1 - R' - T) = n_2(1 - R - T) \qquad (n_1, \text{ indice de l'air, } n_2, \text{ indice du support})$$

il a été nécessaire, pour déterminer simultanément, par la méthode de D. Malé (3), l'épaisseur réelle et les indices de réfraction ν et d'extinction $\varkappa$, de faire sur cette même lame une mesure de changement de phase. Nous avons donc mesuré le changement de phase apparent que subit la lumière lorsqu'elle se réfléchit sur la surface de séparation air-métal, pour la longueur d'onde 4 046 Å. Pour cette longueur d'onde, nous avons obtenu une épaisseur réelle de 19,2 mμ et pour les constantes optiques les valeurs

$$\nu = 0,3; \qquad \varkappa = 1,9.$$

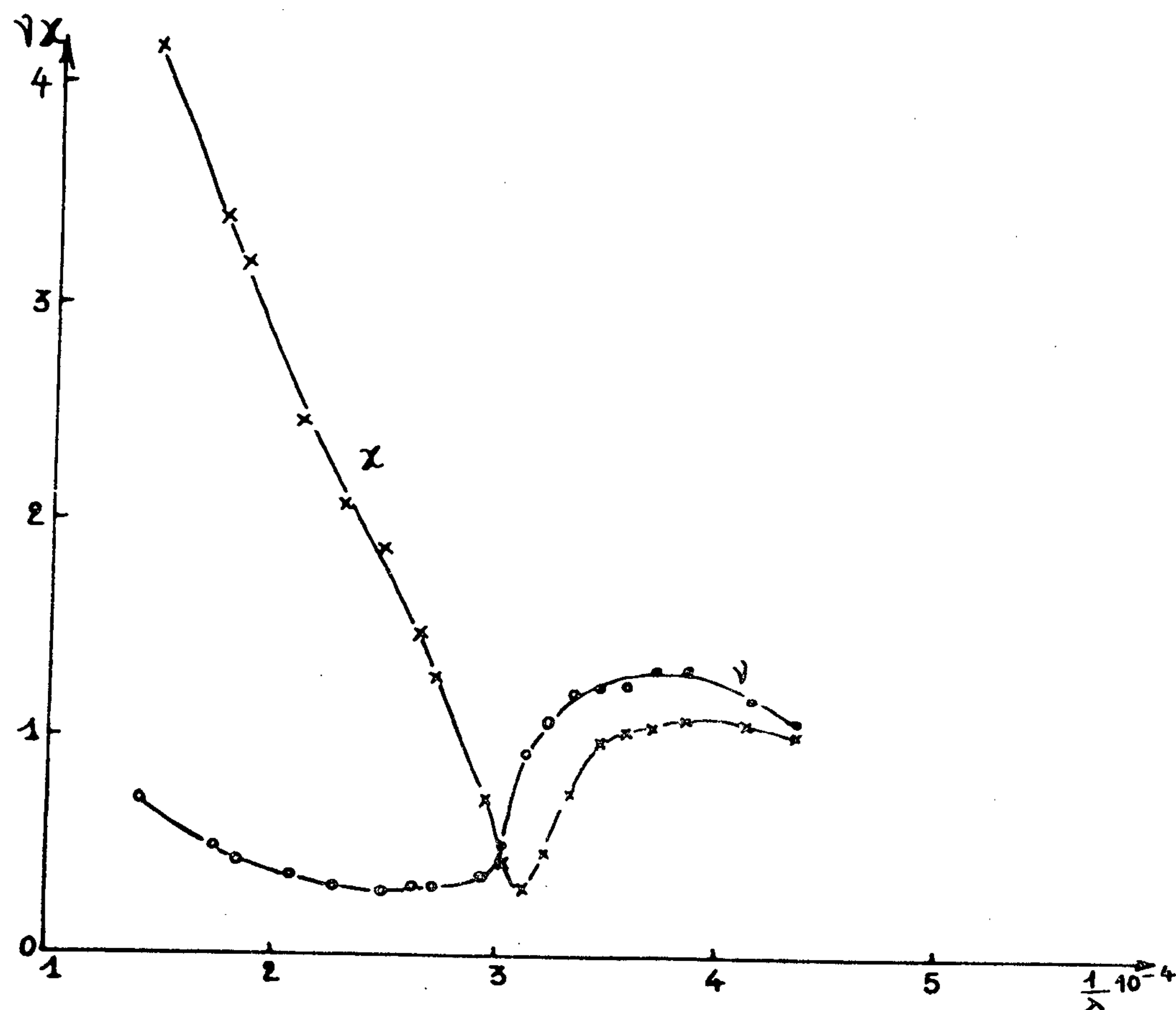
Pour une lame de cette épaisseur, le coefficient de remplissage q, c'est-à-dire le rapport du volume du métal au volume de la couche mince, est égal à 0,85.

Les constantes optiques déduites de nos mesures ne seront donc pas celles du métal massif mais s'en rapprocheront. Pour les autres longueurs d'onde, nous avons déterminé ν et $\varkappa$ en nous servant de R, R′ et T et de l'épaisseur réelle de la lame trouvée pour $\lambda = 4\,046$ Å. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de Malé en la modifiant très légèrement.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

λ en Å.	T.	R.	R′.	Δr.	ν.	κ.
7 000.......	0,266	0,523	0,429	–	0,72	4,15
5 780.......	0,351	0,471	0,383	–	0,50	3,4
5 460.......	0,388	0,449	0,362	–	0,42	3,2
4 800.......	0,468	0,379	0,301	–	0,37	2,5
4 358.......	0,538	0,320	0,251	–	0,32	2,1
4 046.......	0,600	0,272	0,209	–18 Gr.	0,30	1,9
3 800.......	0,648	0,224	0,170	–	0,35	1,5
3 700.......	0,673	0,205	0,153	–	0,32	1,3
3 400.......	0,759	0,135	0,091	–	0,27	0,70
3 300.......	0,794	0,105	0,062	–	0,52	0,46
3 200.......	0,790	0,081	0,023	–	0,95	0,34
3 100.......	0,698	0,099	0,001	–	1,10	0,49
3 000.......	0,551	0,148	0,007	–	1,25	0,77
2 900.......	0,467	0,181	0,022	–	1,24	1,00
2 800.......	0,428	0,201	0,035	–	1,25	1,06
2 700.......	0,402	0,211	0,044	–	1,36	1,04
2 600.......	0,395	0,219	0,052	–	1,35	1,10
2 400.......	0,384	0,225	0,061	–	1,17	1,09
2 300.......	0,377	0,225	0,064	–	1,10	1,05

Nous avons tracé les courbes donnant ν et $\varkappa$ en fonction de $1/\lambda$ cm⁻¹.



Courbes de dispersion des constantes optiques de l'argent en couche mince.
ν = indice de réfraction, $\varkappa$ = indice d'extinction.

On remarquera le minimum très net de $\varkappa$ au voisinage de la longueur d'onde 3200 Å. L'indice de réfraction ν décroît avec la longueur d'onde, passe par un minimum dans le visible, augmente brusquement vers 3200 Å et passe par un maximum dans l'ultraviolet. L'allure des courbes de dispersion dans la zone de transparence de l'argent est, comme on pouvait le prévoir, tout à fait opposée à celle que l'on observe au voisinage d'une bande d'absorption.

(1) J. TROMPETTE, *J. Physique*, **17**, 1956, p. 124.
(2) *Z. Physik*, **105**, 1937, p. 269.
(3) *Ann. Physique*, **9**, 1954, p. 10.

SPECTROSCOPIE. — *Effets de température et de densité sur le spectre d'absorption dans l'ultraviolet moyen du benzène liquide. Variation de ce spectre d'absorption lors de la solidification du benzène liquide.* Note (*) de M. **Boris Oksengorn**, présentée par M. Eugène Darmois.

On étudie les effets de la température et de la pression sur le spectre d'absorption ultraviolet du benzène liquide ; les résultats peuvent s'interpréter avec la théorie de Shuler sur les complexes à électrons π. On compare les déplacements des bandes d'absorption du benzène liquide, et du benzène solide sous différentes pressions.

Dans une publication précédente (1), nous avons donné les résultats de l'effet de pression à température constante, sur le spectre d'absorption du benzène liquide dans l'ultraviolet moyen.

Nous avons continué ce travail par l'étude des effets de température et de densité, qui pouvaient être séparés grâce au fait que notre montage permet de faire varier le volume offert au fluide étudié.

L'effet de la pression a été trouvé pratiquement le même pour différentes températures, allant jusqu'à 150° C.

Si nous traçons les courbes de déplacement des bandes d'absorption en

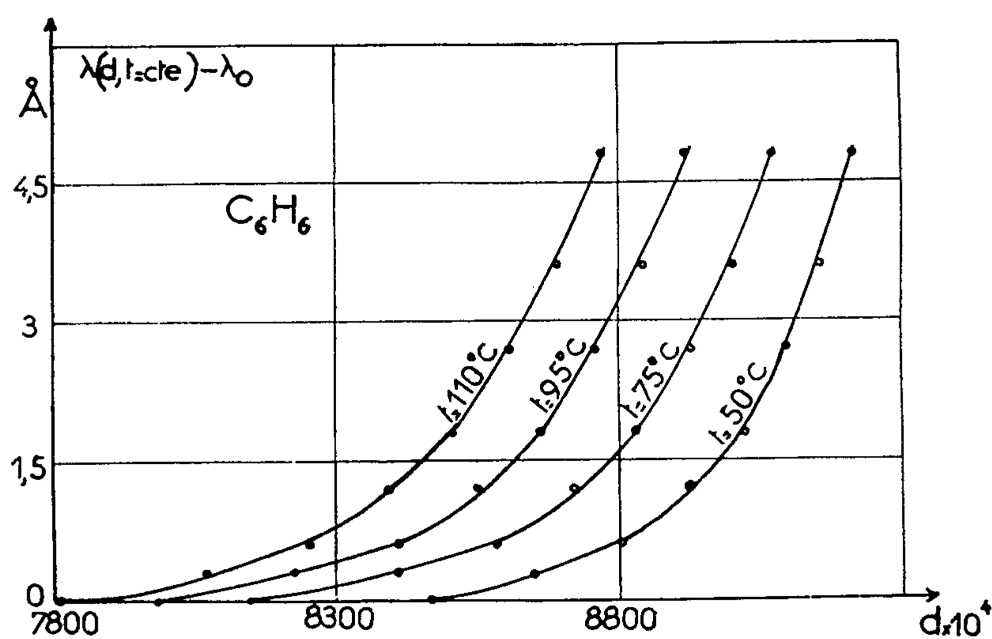


Fig. 1.

fonction de la densité, à température constante, nous obtenons un diagramme (*fig.* 1) qui nous donne l'effet de densité à température constante.

On peut déduire des courbes précédentes l'effet de température à densité constante. La figure 2 représente un réseau de courbes pour différentes densités. Nous avons vérifié expérimentalement quelques points de ces courbes par mesures directes à densité constante.

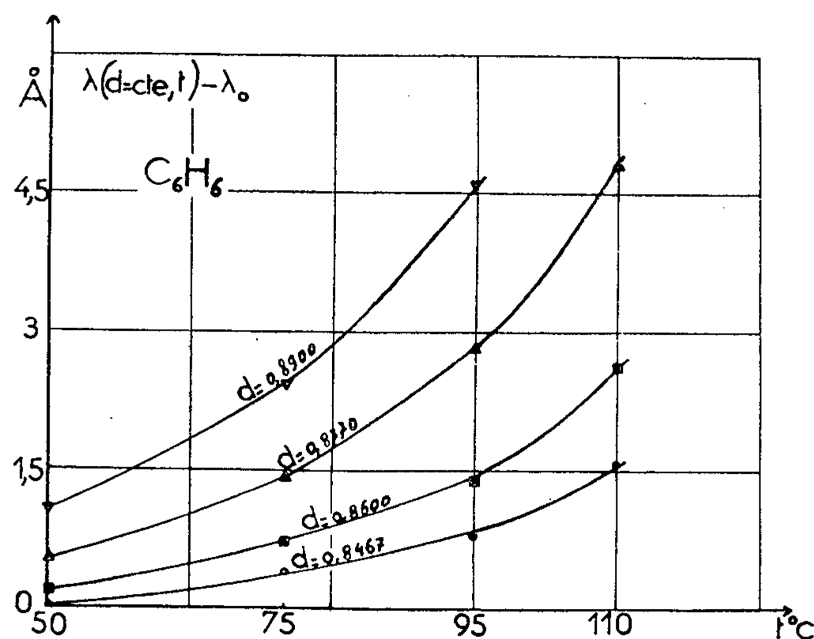


Fig. 2.

Ces faits expérimentaux sont en accord avec la théorie avancée par K. E. Shuler (²), qui propose d'expliquer le déplacement des bandes du benzène à partir de la formation d'un complexe Bz-Bz pour les électrons π. Il construit sa théorie à partir du modèle de l'électron libre dans lequel les électrons π des molécules conjuguées sont assimilés à un gaz d'électrons libres se déplaçant dans le champ de potentiel de la molécule.

Shuler formule l'hypothèse, qu'à des distances assez rapprochées entre deux molécules, il se produit une certaine délocalisation de l'électron π sous l'effet de l'interaction des deux champs de potentiel. Il se produit alors un dédoublement des niveaux d'énergie, et la théorie prévoit le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes ou les courtes longueurs d'onde, suivant les transitions considérées.

Shuler donne comme valeur de l'énergie d'interaction du complexe Bz-Bz à la pression de 1000 kg/cm² (²), le nombre de 200 cal/mole en moyenne. D'après nos résultats, cette valeur serait de 110 cal/mole. Cette différence pourrait être due au fait que Shuler utilise une solution de benzène dans l'isooctane, alors que nous avons opéré sur le benzène pur. L'effet du solvant pourrait donc être important.

Les résultats de la figure 2 confirment aussi une remarque faite par Shuler : l'augmentation de la température à densité constante dans nos expériences se traduit en effet par un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Dans une publication ultérieure, nous donnerons un calcul justifiant la remarque qualitative de Shuler.

Il était aussi intéressant d'étudier les modifications du spectre d'absorption du benzène, pour une température donnée, lors de la solidification sous l'effet de la pression.

Nous nous sommes servis des données de Tammann (3) concernant la variation de la température de fusion du benzène en fonction de la pression. Pour la gamme des pressions qui va jusqu'à 1 500 kg/cm² nous avons fait varier la température entre 5,4 et 46° C.

La figure 3 montre la variation en fonction du carré de la pression des déplacements des bandes d'absorption du benzène liquide et du benzène solide, à la température et à la pression de solidification.

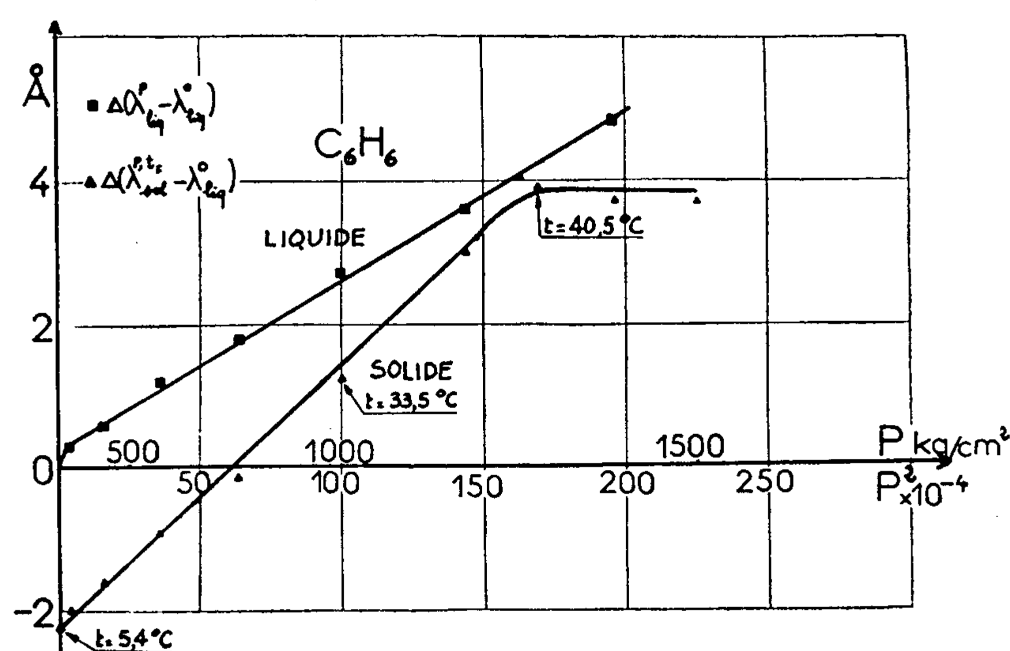


Fig. 3.

On peut remarquer que les deux courbes, rectilignes sur une grande partie du graphique, présentent une différence de pente marquée. De plus, pour une certaine pression d'environ 1 275 kg/cm², les déplacements sont pratiquement les mêmes. Pour les pressions plus fortes le déplacement du benzène solide paraît indépendant de la pression.

On peut rapprocher ces résultats de ceux de P. Kronenberger (4) sur le benzène solide à la température de —259° C; en effet, ce dernier trouve un déplacement moyen vers les courtes longueurs d'onde de l'ordre de 4,5 Å. Ainsi la pente plus forte de la courbe du solide de la figure 3 peut être due à un effet de température superposé à l'effet de densité le long de la courbe de fusion.

Une étude plus détaillée du solide est en cours, et une discussion d'ensemble des résultats sera donnée plus tard.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) B. Oksengorn et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1955, p. 693.

(2) *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1865; **21**, 1953, p. 765.

(3) *Agregatzüstande Leipzig Voss.*, 1922.

(4) *Z. Physik*, **63**, 1930, p. 494.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre d'absorption de la vapeur d'eau et d'eau lourde dans l'ultraviolet extrême*. Note (*) de Mlle **Nicole Astoin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On a étudié le spectre d'absorption de H_2O et D_2O entre 160 et 1100 Å. Il se compose de bandes diffuses superposées à plusieurs continus.

La présence dans la haute atmosphère de H_2O et du radical OH donne un intérêt tout particulier à l'étude dans l'ultraviolet extrême du spectre d'absorption de la vapeur d'eau, très mal connu au-dessous de 1000 Å.

Dans cette région, G. Rathenau (1) et J. J. Hopfield (2) ont observé une série de bandes plus ou moins diffuses, qui aboutissent à un continu d'absorption à 12,7 eV, soit 102 000 cm^{-1}. W. C. Price (3) a résolu en partie la structure de rotation et identifié des séries de Rydberg convergeant au premier potentiel d'ionisation à 12,56 eV. Vers les plus courtes longueurs d'onde le spectre présente un grand nombre de bandes diffuses superposées à des continus plus ou moins nets, à 16,5 eV d'après H. J. Henning (4) et 16,7 eV d'après Rathenau (1), qui observe de plus deux autres continus commençant à 17,8 et 24,5 eV. N. Wainfan, W. C. Walker et G. L. Weissler (5) dans le cadre de leurs recherches sur la photoionisation dans les gaz atmosphériques ont fait une étude quantitative succincte de la vapeur d'eau entre 500 et 1000 Å et donnent les valeurs des rendements de photoionisation et les sections droites pour une vingtaine de longueurs d'onde. Mme Johannin, B. Vodar et nous-mêmes avons publié dans une Note antérieure (6) quelques résultats préliminaires pour la région 250-450 Å. Nous avons repris ce travail en l'étendant à la région 170-1 100 Å et y ajoutant l'étude de l'eau lourde.

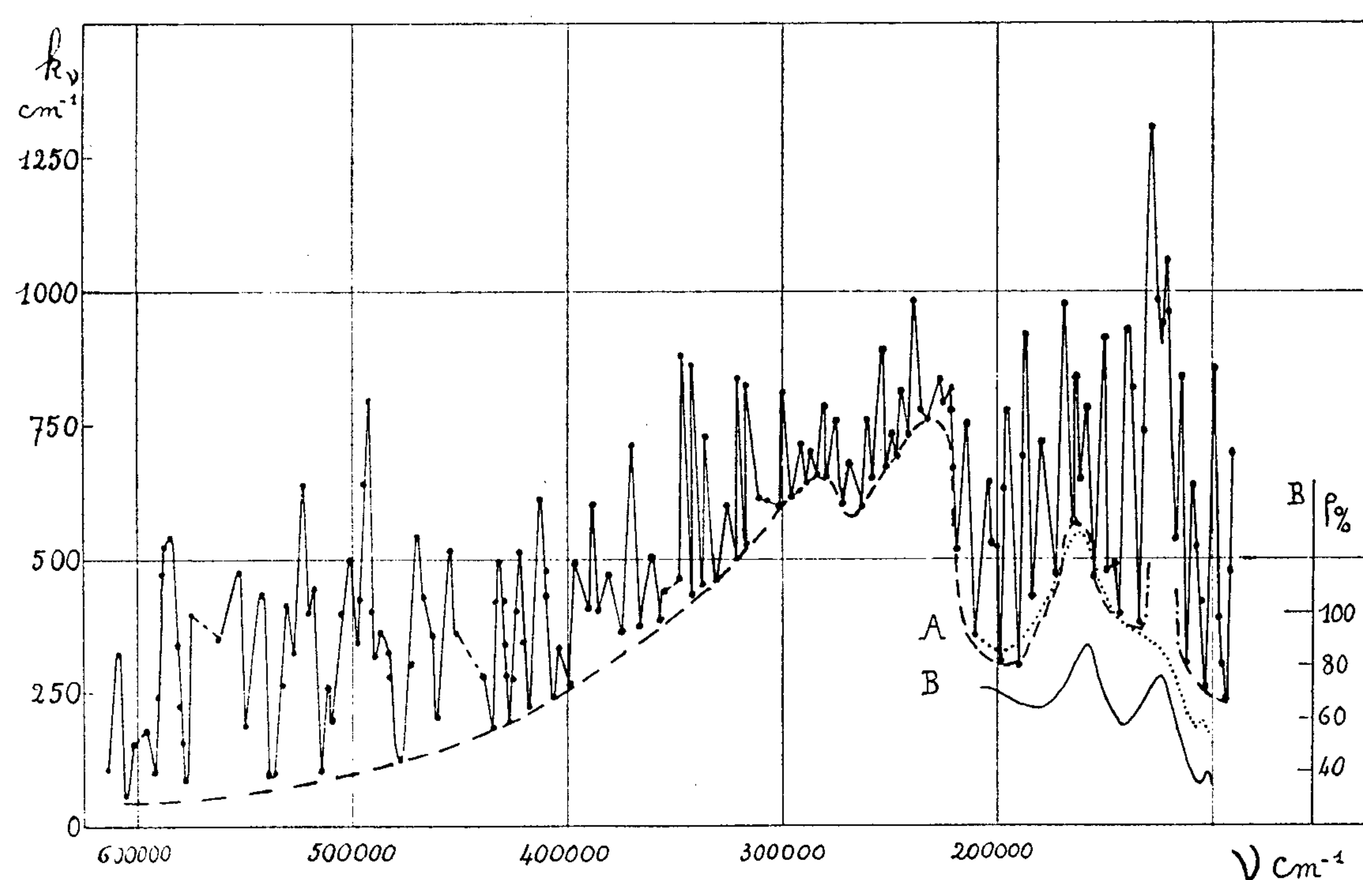
Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment, spectrographe à réseau en incidence rasante (7), étincelles « glissantes » (8) entre électrodes variées (fer, uranium), gradation photographique par variation du temps de pose (9).

La vapeur d'eau est introduite à débit constant dans le spectrographe, à partir d'un réservoir d'eau bidistillée, par l'intermédiaire d'un robinet à aiguille; les pressions utilisées, contrôlées à l'aide d'une jauge thermique, varient de 0,01 à 0,03 mm Hg à $\pm$ 30 % près environ. En raison de la géométrie du montage l'épaisseur de gaz traversé varie d'une extrémité à l'autre du spectre de 50 à 80 cm.

Les coefficients d'absorption k_ν définis par $I = I_0 e^{-k_\nu x}$, ramenés aux conditions normales de température et de pression, ont été calculés pour un grand nombre de raies et portés en fonction de ν sur la figure ci-contre. La courbe en tirets représente l'allure du continu tel que nous avons pu l'observer sous le pied des bandes; les courbes A (en pointillés) et B (en traits pleins) sont déduites des

résultats publiés par Wainfan, Walker et Weissler, pour les sections droites (A) et les rendements de photoionisation (B) entre 100 000 et 200 000 cm^{-1}.

En fait une certaine incertitude subsiste sur les valeurs absolues de nos k_ν, d'une part en raison du manque de précision sur la détermination des pressions, d'autre part parce que la source donnant un spectre de raies, on ne peut jamais affirmer que les maxima ou minima observés coïncident avec ceux des bandes; par ailleurs les pieds de celles-ci perturbent certainement le spectre continu.



L'absorption continue, très faible à 600 000 cm^{-1} (167 Å) croît régulièrement jusqu'à 280 000 cm^{-1} où elle présente un premier maximum; après une discontinuité à 270 000 cm^{-1} (370 Å) elle croît de nouveau, présente un second maximum vers 230 000 cm^{-1} à partir duquel elle décroît très rapidement pour devenir minimum vers 195 000 cm^{-1} (512 Å). Nous observons ensuite deux autres maxima, à 160 000 et 125 000 cm^{-1} séparés par un minimum vers 135 000 cm^{-1} (740 Å), puis le continu décroît jusqu'à 100 000 cm^{-1} limite de notre spectre.

La discontinuité que nous observons à 270 000 cm^{-1} soit 33,4 eV correspond probablement au quatrième potentiel d'ionisation de la molécule (électron 2 a_1 de l'atome d'oxygène) : les calculs de R. S. Mulliken ([10]), avec l'hypothèse qu'il s'agit d'un électron de non-liaison, conduisent à la valeur de 32 eV; Ellison et Shull, en lui attribuant un rôle de liaison, trouvent une valeur un peu plus élevée : 36,2 eV. Par ailleurs les expériences de H. D. Smyth et D. W. Mueller ([11]) sur l'ionisation de la vapeur d'eau par impacts d'électrons mettent en évidence l'apparition d'ions H_2^+ à 33,5 eV par le processus $H_2O \rightarrow H_2^+ + O^+$.

Le continu qui s'étend ensuite jusque vers 200 000 cm^{-1} (24,2 eV) a déjà été signalé par Rathenau qui situe sa limite à 24,5 eV. Signalons que Smyth et Mueller voient apparaître des ions OH^- et O^- respectivement à 20 ± 5 eV et 22 ± 3 eV et M. M. Mann, A. Hustrulid et J. T. Tate ([12]) des ions H^+ ou H^+ et O^- à 23,0 et 23,7 eV.

Le continu observé entre 190 000 et 135 000 cm^{-1} (16,7 eV) correspond à ceux signalés par Rathenau (17,8 et 16,7 eV) et Henning (16,5 eV) et coïncide avec les second et troisième potentiels d'ionisation calculés par Mulliken (18 et 17 eV).

Le continu s'étendant entre 100 000 et 125 000 cm^{-1} a été observé par tous les auteurs cités ici. Son seuil, à 12,4 eV, est en bon accord avec la valeur de 12,7 V que le calcul attribue au premier potentiel d'ionisation.

De nombreuses bandes sont superposées à l'absorption continue dans toute la région étudiée, mais il ne nous a pas été possible d'en déterminer la nature ou de les classer.

Signalons enfin pour la région 500 à 1 000 Å l'accord satisfaisant entre nos mesures et celles de Wainfan, Walker et Weissler, seuls auteurs, à notre connaissance qui aient fait aussi une étude quantitative.

La vapeur d'eau lourde a été étudiée dans les mêmes conditions que celle de l'eau ordinaire; les courbes d'absorption obtenues sont tout à fait similaires et les k_ν du même ordre de grandeur. Nous signalerons seulement un léger déplacement (de l'ordre de 2 000 cm^{-1}) vers les courtes longueurs d'onde de la discontinuité signalée à 270 000 cm^{-1}. Cette différence provient probablement du fait qu'il existe une différence des énergies de zéro pour l'eau et l'eau lourde qui est de 1 245 cm^{-1}.

(*) Séance du 30 avril 1956.

([1]) *Z. Phys.*, 87, 1934, p. 32.
([2]) *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 560.
([3]) *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 147.
([4]) *Ann. Phys.*, 13, 1932, p. 599.
([5]) *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 542.
([6]) N. Astoin, A. Johannin-Gilles et B. Vodar, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 558.
([7]) N. Astoin, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 695.
([8]) N. Astoin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2050.
([9]) N. Astoin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 494.
([10]) *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 506.
([11]) *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 116.
([12]) *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 340.

SPECTROSCOPIE. — *Observation de deux bandes « satellites » près des raies de résonance du potassium sous des pressions d'argon allant jusqu'à 1 200 atm et du mercure sous des pressions d'argon et d'azote atteignant 6 000 atm.* Note (*) de MM. **Jean Robin** et **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

Au cours d'études sur les perturbations des raies de résonance du potassium et du mercure par l'azote et l'argon comprimés, on a constaté l'apparition de deux bandes satellites vers les grandes fréquences. Le rapport des intensités de celles-ci varie en même temps que leur maximum se déplace vers les grandes fréquences quand on fait croître la pression jusqu'à 6 000 atm.

De nombreux auteurs ont noté l'apparition de bandes, induites par la pression ([1]) et ([2]), près de certaines raies de divers métaux. En absorption, et jusqu'à des pressions de l'ordre de 1 200 kg/cm^2, il n'apparaît généralement qu'une seule bande, du côté des courtes longueurs d'onde par rapport à la raie considérée. Dans plusieurs cas il a été mis en évidence que l'importance de cette bande devient de plus en plus grande par rapport à la raie du métal étudié, à mesure que la densité du gaz perturbateur croît; nous avons aussi remarqué parfois que le sommet de ces bandes diffuses se déplace lorsque la pression varie.

Lors de l'étude de la perturbation des raies de résonance du potassium par l'argon, ([3]) et ([4]), nous avons observé deux bandes satellites. L'une, S_1 vers 7 380 Å, apparaît dès que la pression d'argon atteint quelques dizaines d'atmosphères. La seconde, S_2, vers 7 670 Å n'est nettement visible qu'au-delà de 800 atm. Vers 1 000 atm, les deux raies de résonance du potassium qui sont initialement à 7 665 et 7 699 Å sont confondues en une seule raie élargie et déplacée, dont le maximum se situe vers 7 800 Å; λS_2 est alors environ 7 350 Å; S_2 est donc apparue entre R et S_1; d'ailleurs R, S_1 et S_2 se chevauchent partiellement. Le coefficient d'extinction εS_2 aux environs du maximum de S_2 varie plus vite que celui des maxima de S_1 et de R.

A 1000 atm nous avons

$$\varepsilon S_1 \simeq 0{,}086, \qquad \varepsilon S_2 \simeq 0{,}095 \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_R \simeq 0{,}135.$$

Aux accroissements de la densité de l'argon correspondent des déplacements de S_1 et S_2 vers les courtes longueurs d'onde.

Dans le cas de la raie 2 537 Å du mercure perturbée par A ou N_2 comprimés nous avions observé précédemment ([5]) qu'une semblable bande satellite diffuse S_1 existe déjà sous des pressions de quelques atmosphères seulement et que cette bande devient très intense et se superpose, avant 1000 kg/cm^2, à la raie de résonance devenue beaucoup plus faible.

Récemment nous avons réalisé un dispositif permettant des études optiques sous des pressions bien plus élevées, allant jusqu'à 6 000 atm. Avec ce dispo-

sitif dont la description paraîtra ailleurs ([6]), en augmentant la pression jusqu'à 5 200 kg/cm² avec l'azote et 6 000 kg/cm² avec l'argon, la température variant de 95 à 160°C, nous avons mis en évidence une seconde bande « satellite » S_2. Avec les deux gaz étudiés les phénomènes observés sont analogues. La figure 1 représente une série d'enregistrements microphotométriques de même grandissement mais de sensibilité différente avec l'argon comme gaz perturbateur. On constate successivement la disparition de la raie de résonance R du mercure au profit de la bande diffuse S_1 puis l'apparition et la croissance d'une seconde bande S_2. Contrairement à ce qui a été observé pour le potassium, S_2 se situe vers les courtes longueurs d'ondes par rapport à S_1. Ces bandes se recouvrent partiellement.

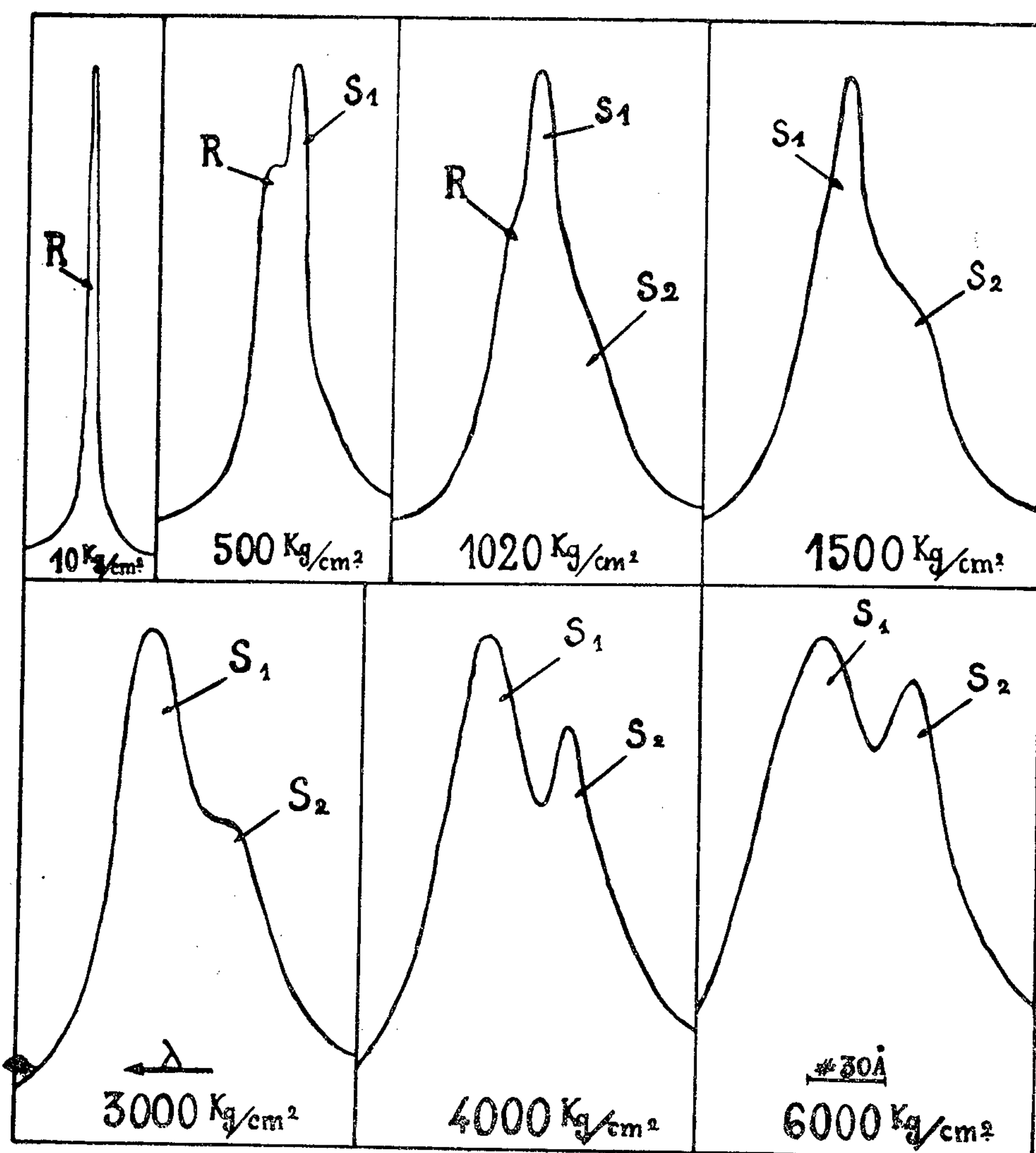


Fig. 1.

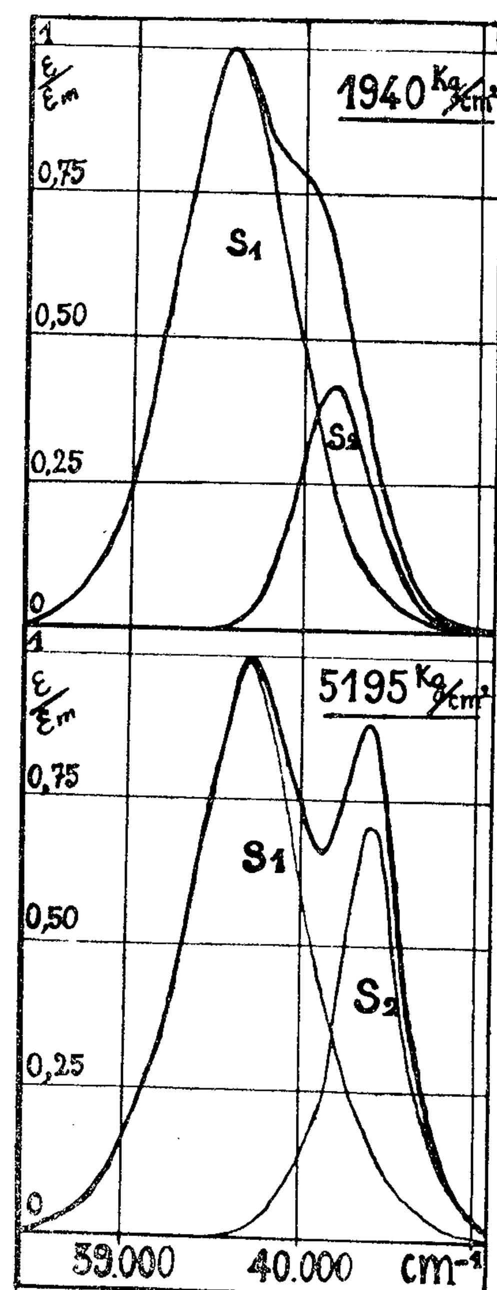


Fig. 2.

Pour évaluer de façon un peu plus exacte les déplacements des bandes en fonction de la pression ou de la densité du gaz perturbateur, nous avons été obligé de faire une hypothèse sur la forme des bandes. Nous les avons supposées symétriques, ceci nous semblant justifié par le fait que, aux hautes pressions, les profils des raies ou bandes diffuses étudiées sont presque symétriques, même avant 1000 kg/cm². La bande S_1 étant prépondérante jusqu'aux plus hautes pressions utilisées, il a été ainsi possible de décomposer les profils de la

région absorbée en leurs deux composantes S_1 et S_2 d'où l'on déduit la longueur d'onde approximative des maxima. La figure 2 représente deux tels profils dans le cas mercure-azote. Ceux-ci donnent un aperçu de l'importance relative de S_1 et S_2 en fonction de la pression. On a porté en ordonnée le rapport $\varepsilon/\varepsilon_m$ où ε_m est le coefficient d'extinction du maximum principal.

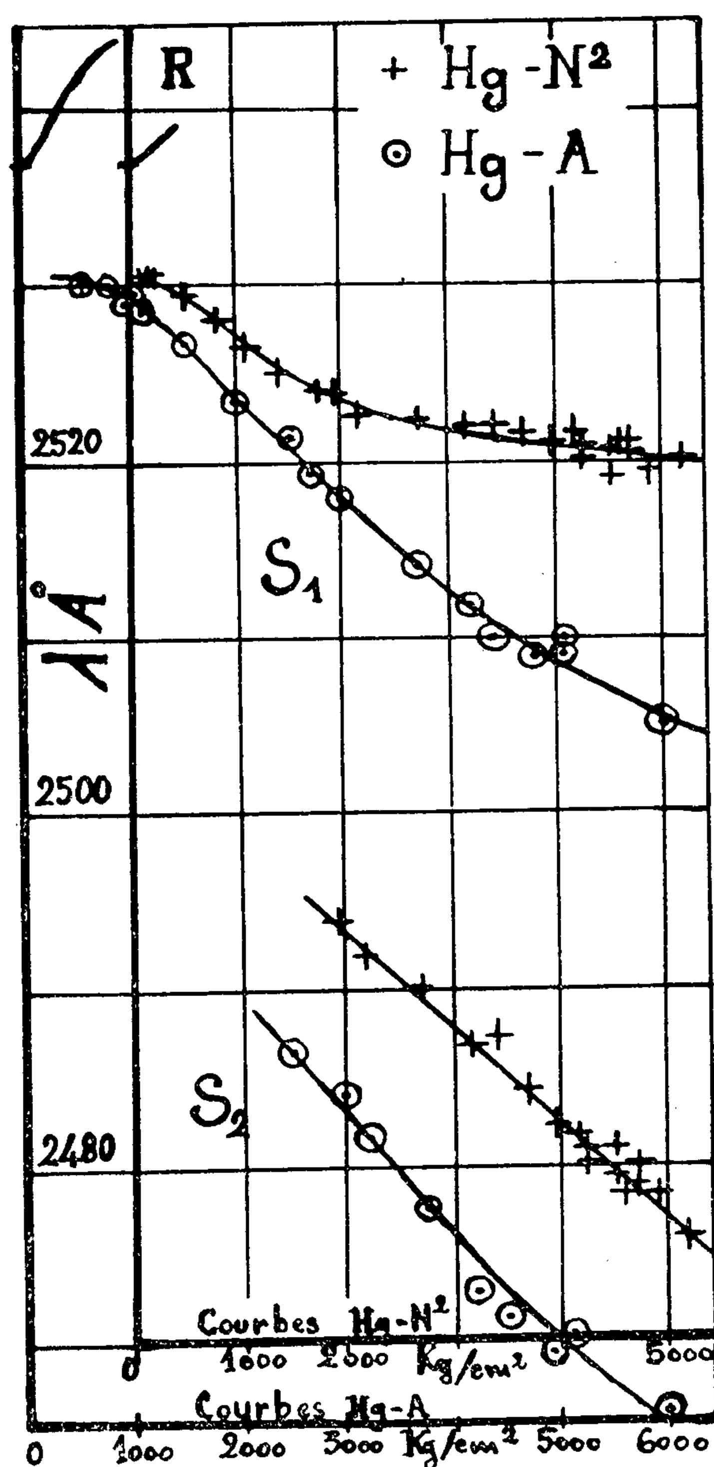


Fig. 3.

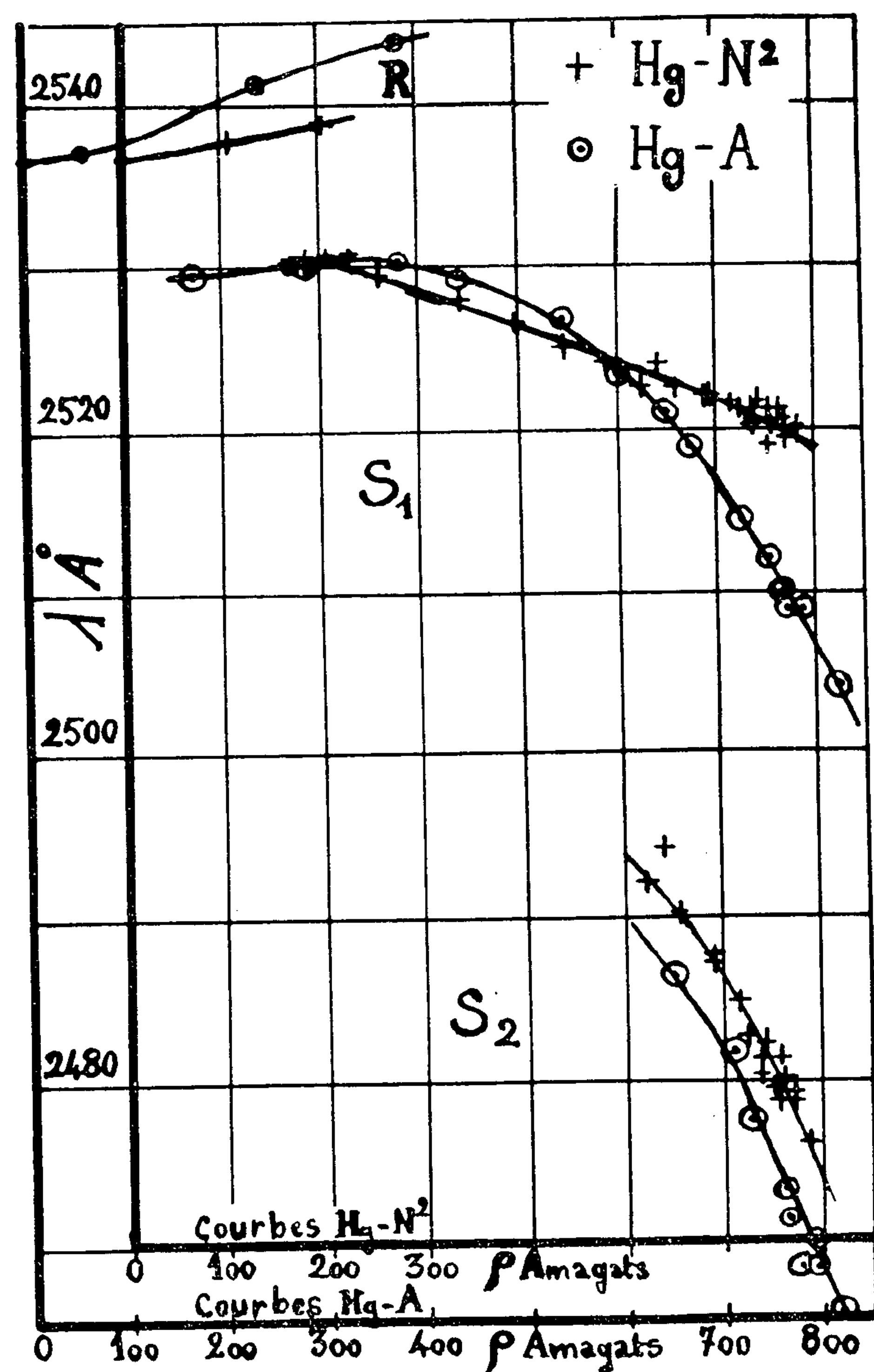


Fig. 4.

Les figures 3 et 4 montrent les déplacements de la raie R et des bandes S_1 et S_2 en fonction de la pression et de la densité ([7]) du gaz perturbateur. On peut constater des déplacements de S_1 et S_2 vers les courtes longueurs d'onde, le déplacement plus rapide de S_2 ainsi que des $\Delta\lambda/\Delta p$ ou $\Delta\lambda/\Delta\rho$ plus grands avec l'argon qu'avec l'azote.

Il n'existe pas de théorie satisfaisante des bandes satellites mêmes simples. Les phénomènes plus complexes décrits ci-dessus pourront peut être aider à en établir une, mais pour l'instant l'origine de ces phénomènes est incertaine. Il est probable que les bandes satellites sont produites lors des approches à courte distance et décrivent l'état du « complexe de choc ».

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) S. Robin et Mme S. Robin, *J. Phys. Rad.* 17, 1956, p. 143.

(2) S. Y. Ch'en, R. B. Bennet et O. Jefimenko, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 182.

(3) J. Robin, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1953.

(4) J. Robin et S. Robin, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1019.

(5) J. Robin et S. Robin, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 928.

(6) J. Robin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.* (à paraître).

(7) Les densités relatives proviennent pour l'azote des mesures de M. Benedict et pour l'argon de l'extrapolation par R. Bergeon des mesures de A. Michels à l'aide de la formule de Tait.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les raies sensibles émises par les atomes et les ions de quelques éléments difficiles à détecter par analyse spectrographique*. Note de Mlle **Germaine Balloffet** et M. **Jacques Romand**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'observation expérimentale des raies les plus sensibles d'atomes fortement ionisés de certains éléments difficiles à détecter par analyse spectrographique suggère aux auteurs la généralisation à l'ensemble de l'atome et des ions d'un élément des conclusions de Meggers relatives aux raies ultimes.

Les raies ultimes, c'est-à-dire les raies les plus sensibles d'un élément lorsque sa concentration tend vers zéro, ont fait l'objet de très nombreux travaux que nous voudrions compléter en signalant la sensibilité particulière de certaines raies émises par des atomes fortement ionisés au moyen d'une source convenable.

Les raies ultimes ont presque toujours été recherchées parmi les raies d'émission de l'atome neutre. Ainsi W. F. Meggers (1) donne une liste complète des raies les plus intenses caractéristiques du spectre d'atome neutre de tous les éléments. Cependant il signale que si l'intérêt se limite aux raies intenses de l'atome neutre, c'est parce qu'un grand nombre de raies des atomes ionisés sont dans l'ultraviolet lointain. De plus dans une étude des raies les plus intenses des atomes une fois ionisés (2) il constate la sensibilité particulière de certaines raies émises par les alcalinoterreux une fois ionisés. De même J. R. Mc Nally, G. R. Harrison et E. Rowe (3) envisagent l'émission de raies plus sensibles par des atomes de haut degré d'ionisation que par des atomes neutres, illustrant cette suggestion par des chiffres relatifs à la sensibilité des raies de l'oxygène O_{II} et O_{III} (vers 830 Å). Mais aucune étude systématique des raies sensibles des atomes ionisés en tant que raies ultimes n'a jamais été faite à notre connaissance.

Nous rappellerons tout d'abord les conclusions de Meggers (1), (2), qui, de la liste des raies les plus intenses du spectre des éléments, déduit qu'une

raie ultime provient toujours d'un saut électronique entre des états *s* et *p*. Lorsque le seul cas des atomes neutres est envisagé ce sont les éléments à un seul électron *s* de valence (comme les alcalins, Cu, Ag, Cr, Au) qui présentent la plus grande sensibilité puisque les potentiels d'ionisation sont minimums pour le premier électron d'un type donné qui apparaît dans un atome. D'autre part les atomes ayant des électrons *p* de valence (comme les gaz rares, les halogènes, des métalloïdes) émettront des raies faisant intervenir les électrons *p*. Mais ces derniers sont en général plus solidement liés et par suite ces éléments sont peu sensibles et ont leurs raies les plus intenses dans l'ultraviolet lointain.

Nous avons donc recherché les possibilités de détection de certains de ces éléments par spectrographie dans l'ultraviolet lointain et nous avons été amenés à utiliser comme source l'étincelle glissante dans le vide qui est une source d'excitation puissante ne donnant pas le spectre de l'atome neutre mais celui d'atomes fortement ionisés. Les raies les plus sensibles que nous avons trouvées dans ces conditions sont celles d'ions ne possédant plus qu'un électron *s* sur la couche extérieure lorsque cet électron passe à l'état *p*. Les premiers résultats concernaient les possibilités de dosage du soufre, du phosphore et du carbone dans les aciers ([4]), ([5]), ([6]). Nous avons par la suite étendu ces travaux à d'autres éléments ([7]), et, sans entrer dans le détail de chaque cas, nous pouvons dire que la remarque ci-dessus a été vérifiée pour tous les éléments examinés (C, N, O, Si, P, S, Cl, Se).

Cette constatation expérimentale nous a suggéré la généralisation des conclusions rappelées plus haut, à l'ensemble du spectre émis par l'atome et les ions d'un élément. Les raies sensibles seront émises par l'ion analogue aux alcalins, c'est-à-dire ne possédant plus qu'un électron *s* sur sa couche extérieure; les plus sensibles correspondront au passage de cet électron de l'état *s* à l'état *p*. En nous limitant à quelques exemples ces raies sont les doublets d'atomes hydrogénoïdes analogues pour C_{IV}, N_V et O_V au doublet de raies ultimes du lithium neutre, pour Si_{IV}, P_V, S_{VI}, Cl_{VII} au doublet de raies ultimes du sodium neutre. Le tableau ci-contre donne la longueur d'onde de la raie la plus sensible (celle de plus courte longueur d'onde) de ces doublets pour quelques éléments. La sensibilité absolue de ces raies dépend évidemment de l'excitation produite par la source, et on doit rechercher les conditions favorisant la production de la plus grande proportion possible d'ions du degré d'ionisation favorable. Bien que ces conditions ne soient pas parfaitement réalisées en pratique la sensibilité est assez bonne pour que ces raies puissent être considérées comme les véritables raies ultimes.

Expérimentalement ces raies ne peuvent être observées qu'en disposant d'une source lumineuse fonctionnant dans le vide, car elles sont dans la

région spectrale d'absorption de l'air et même de la plupart des gaz. De plus l'excitation doit être suffisamment intense pour atteindre le degré d'ionisation nécessaire. L'étincelle glissante dans le vide, dont nous avons par ailleurs décrit le fonctionnement et les principales caractéristiques ([5]), ([8]), remplit ces deux conditions et permet d'étendre à l'ultraviolet lointain les recherches sur l'analyse spectrochimique d'émission.

C IV. 1548,19	N V. 1238,8	O VI. 1031,91	
Si IV. 1393,73	P V. 1117,98	S VI. 933,382	Cl VII. 800,69
Ge IV. 1188,99	As V. 987,69	Se VI. 844,15	

([1]) *J. Opt. Soc. Amer.*, 31, 1941, p. 39.
([2]) W. F. MEGGERS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 31, 1941, p. 605.
([3]) *J. Opt. Soc. Amer.*, 37, 1947, p. 93.
([4]) G. BALLOFFET et J. ROMAND, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 490.
([5]) G. BALLOFFET, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1955.
([6]) J. ROMAND et G. BALLOFFET, Communication au 18e Congrès du G. A. M. S., Paris, 1955.
([7]) Travaux en cours de rédaction.
([8]) J. ROMAND et G. BALLOFFET, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 489.

RAYONS X. — *Utilisation de la réflexion totale des rayons X pour la suppression du rayonnement de courte longueur d'onde dans un faisceau polychromatique.* Note (*) de M. **MARC MONTEL**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les rayons X ne se réfléchissent totalement que si l'angle d'attaque d'un rayon de longueur d'onde λ est inférieur à une certaine valeur, fonction linéaire de la longueur d'onde. Cette propriété est utilisée pour supprimer le rayonnement de courte longueur d'onde dans un faisceau polychromatique. Intérêt de la méthode. Possibilité d'amélioration. Résultats expérimentaux préliminaires.

Les rayons X se réfléchissent totalement sur une surface polie quand l'angle d'attaque φ d'un rayon de longueur d'onde λ est inférieur à une valeur φ_{max} à peu près équivalente à

$$k\varphi_{max} = \lambda,$$

si l'on se place en dehors des régions d'absorption propre des éléments chimiques constituant le réflecteur. Nous avons utilisé cette loi pour réaliser un appareil permettant de supprimer, dans un faisceau X polychromatique, le rayonnement de grande énergie, d'une manière mesurable et complète.

En voici le principe : le faisceau issu d'un tube à rayons X est diaphragmé par une fente fine, et tombe sur une surface métallique polie plane ou courbe

(*fig.* 1). Le faisceau réfléchi par cette surface est analysé par un spectrographe à cristal courbé type Cauchois. Des diaphragmes éliminent les faisceaux parasites. Avec un miroir plan de longueur $OB = x$, une fente de demi-angle

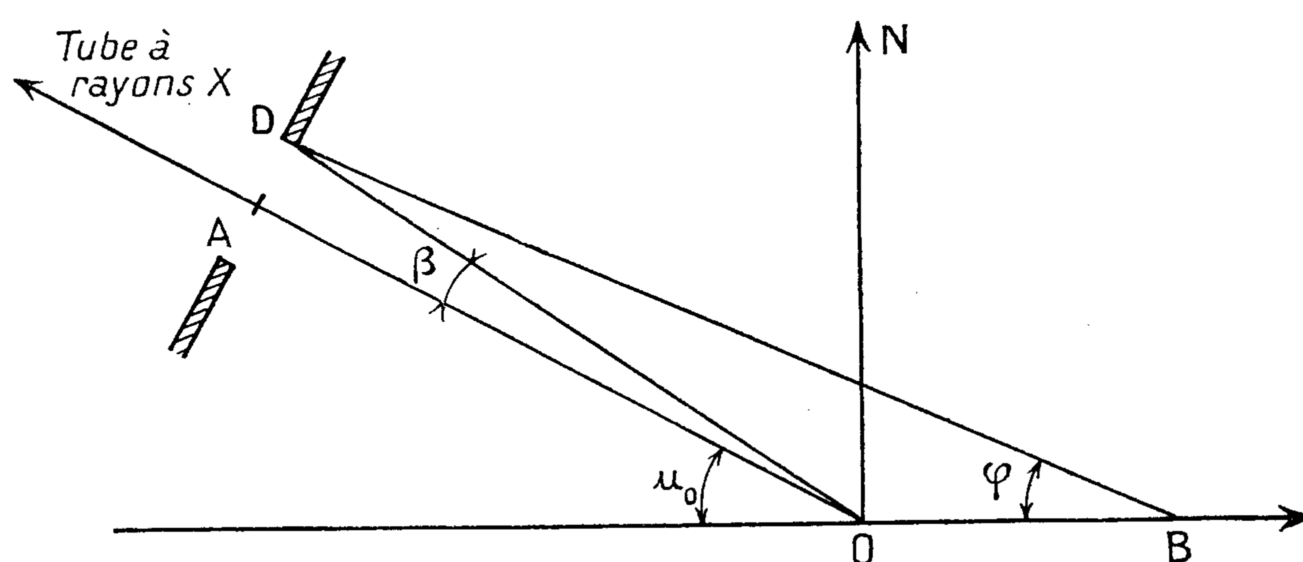


Fig. 1.

apparent $\widehat{AOD} = \beta$, et une distance $AO = y$ entre le centre de la fente et le sommet du miroir, l'angle d'attaque vaut

$$\varphi = \frac{(u_0 + \beta)y}{y + x}.$$

La plus grande fréquence réfléchie totalement correspond à $k\varphi_{max}$.

Les rayonnements plus durs sont partiellement réfléchis, donc plus ou moins absorbés. Nous admettons que l'intensité réfléchie est négligeable quand elle tombe au-dessous du centième de l'intensité incidente. Pour connaître les longueurs d'onde dont l'intensité est ainsi affaiblie, il faut avoir, pour chacune d'elles, la courbe du pouvoir réflecteur en fonction de l'angle d'attaque. En utilisant les formules de Prins ([1]) la courbe a l'allure indiquée par la figure 2.

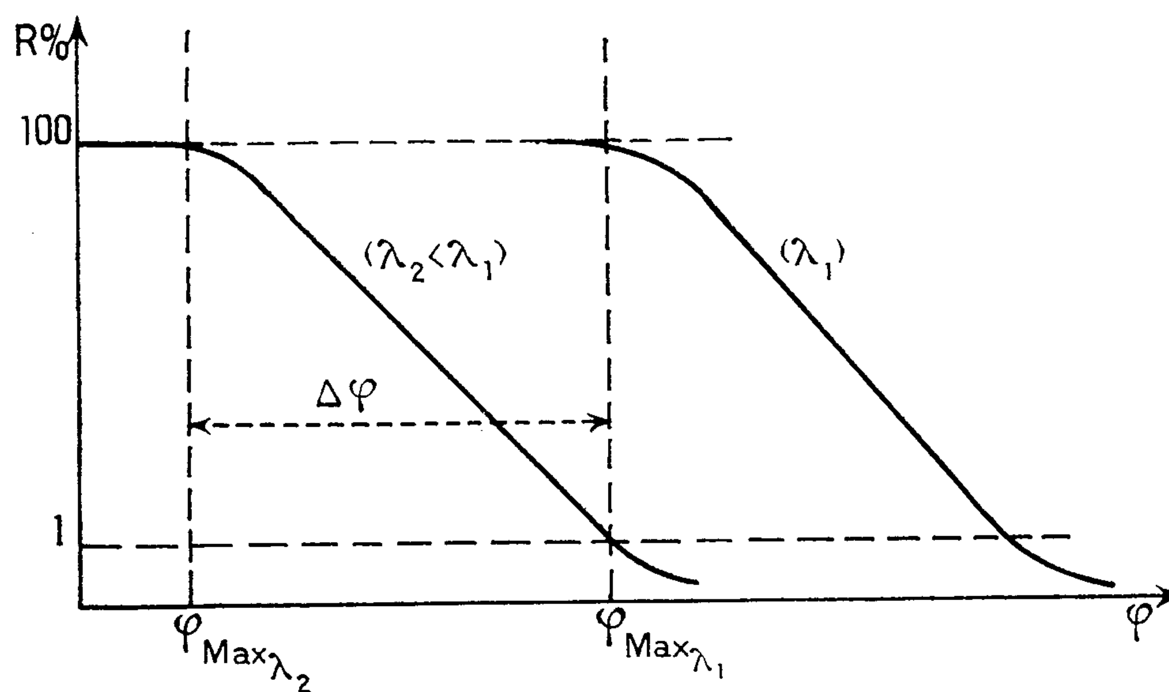


Fig. 2.

Dans le cas de l'émission du cuivre, par exemple, λ_1 étant la longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ et λ_2 celle du rayonnement dont l'intensité est affaiblie de 99 %, l'écart $\lambda_1 - \lambda_2$ est de 27,6 uX. La valeur de k, variable avec la substance du réflecteur, est, pour l'or, 168,274 avec φ_{max} exprimé en radians et λ en angströms. L'écart angulaire correspondant : $\Delta\varphi = (\varphi_{max\,\lambda_1} - \varphi_{max\,\lambda_2})$ est d'environ 4′. En pratique, nous trouvons 50 uX. La méthode est donc, dans les conditions actuelles, insuffisamment précise pour séparer $K\alpha_1$ de $K\alpha_2$, mais permet de couper facilement $K\beta$ du doublet $K\alpha$, et de supprimer, dans un enregistrement photographique, l'absorption de l'argent tout en conservant celle du brome.

L'intérêt de la méthode réside :

— dans la possibilité de supprimer les rayons X de grande énergie sans affaiblir ceux de grande longueur d'onde, ce qui est souvent difficile à obtenir par les méthodes habituelles;

— dans la possibilité de connaître les longueurs d'onde que l'on supprime : il suffit en effet, par un procédé optique ou mécanique, de mesurer l'angle d'attaque, pour pouvoir en déduire la valeur minimum de la longueur d'onde réfléchie. Ceci est intéressant pour le dépouillement d'un spectre complexe : on prend une série de clichés avec des angles d'attaque différents et l'on détermine aussitôt, d'après les raies caractéristiques qui disparaissent successivement du spectre, les longueurs d'onde approximatives de ces raies, et par suite leurs ordres de réflexion;

— dans la monochromatisation partielle du faisceau émis par le tube à rayons X sans avoir recours à un monochromateur : un filtre coupant les grandes longueurs d'onde et une réflexion sur un miroir donnent un faisceau suffisamment monochromatique pour certaines applications (sensitométrie des rayons X par exemple).

Pour avoir un $\Delta\lambda$ plus proche de la valeur théorique, il faut employer une surface réfléchissante d'un profil différent de celui utilisé afin de réduire la variation de φ pour une même variation de x.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) *Z. Phys.*, 47, 1928, p. 479.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Forme du spectre des photoprotons de la réaction* Cu(γ, *p*)Ni, *obtenue à l'aide de raies* γ *monochromatiques.* Note (*) de M. **Raymond Chastel**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les formes de spectre des photoprotons obtenues expérimentalement dans des émulsions photographiques, sont comparées aux formes théoriques calculées à l'aide du modèle d'évaporation. Pour les rayonnements γ utilisés l'excès de photoprotons résultant de l'effet photonucléaire direct est compris entre 3 et 9 %.

Dans une Note précédente (1) nous avons donné le résultat obtenu pour la

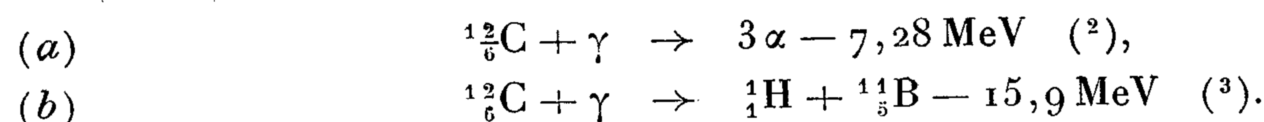
température nucléaire déduit de l'étude du spectre des photoprotons du cuivre irradié par un spectre monochromatique de rayons γ comportant deux raies de 14,8 et 17,6 MeV.

Pour évaluer, dans la même expérience, avec plus de précision l'importance respective de l'évaporation et de l'effet photonucléaire direct, nous avons calculé la forme théorique du spectre étudié des photoprotons en utilisant le modèle d'évaporation.

Les protons émis par une feuille de cuivre étaient enregistrés dans des émulsions nucléaires (Ilford C_2) d'épaisseurs variées (¹).

Pour éliminer les particules résultant d'autres matériaux que le cuivre, l'échantillon de cuivre était recouvert par une plaquette de graphite pur. Le spectre des particules produites était déterminé dans une portion recouverte de cuivre et dans une portion équivalente dépourvue de cuivre (c'est-à-dire où la surface de l'émulsion était directement en contact avec le graphite).

Avec le rayonnement γ utilisé les seules réactions photonucléaires susceptibles de donner des particules lourdes chargées sur le carbone, sont les suivantes :



(*a*) $\quad {}^{12}_{6}C + \gamma \rightarrow 3\alpha - 7{,}28\,\text{MeV}$ (²),

(*b*) $\quad {}^{12}_{6}C + \gamma \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{11}_{5}B - 15{,}9\,\text{MeV}$ (³).

Les rayons α de la réaction (*a*) ont un faible parcours (de l'ordre de 20 μ au maximum dans l'émulsion), ils ont une très faible probabilité de traverser la feuille de cuivre, lorsqu'ils la traversent ils donnent des traces extrêmement courtes.

Le seuil de la réaction (*b*) étant élevé, seule la raie de 17,6 MeV donne des protons de faible énergie (énergie maximum 1,7 MeV) ils ont une très faible probabilité de traverser la barrière de potentiel

Malgré ces précautions, pour tenir compte de la présence éventuelle de traces parasites, seule la moitié de l'émulsion était recouverte par la feuille de cuivre. Le dépouillement microscopique de la partie dépourvue de cuivre a donné un petit nombre de traces dont les énergies — pour les traces attribuées à des protons — se groupent surtout vers les basses énergies, il en résulte une correction relativement faible du spectre de photoprotons.

Ces résultats ont été obtenus sur deux plaques :

a. une émulsion mince (100 μ d'épaisseur) qui était une plaque d'essai;

b. une émulsion épaisse (400 μ d'épaisseur).

a. Émulsion de 100 μ. — La perte des protons de grand parcours est importante, cette plaque ne permet pas d'avoir de renseignements sur la portion de grande énergie du spectre (*fig.* 1).

Les résultats expérimentaux ont été comparés à la distribution théorique.

$$I(\varepsilon)\,d\varepsilon = \text{const}\,\sigma_c(\varepsilon)\exp\left[-\frac{\varepsilon}{\Theta}\right]d\varepsilon$$

en utilisant pour la température nucléaire Θ la valeur de 1 MeV obtenue précédemment ([1]). Compte tenu des fluctuations statistiques qui sont importantes, l'accord est assez bon avec la courbe calculée.

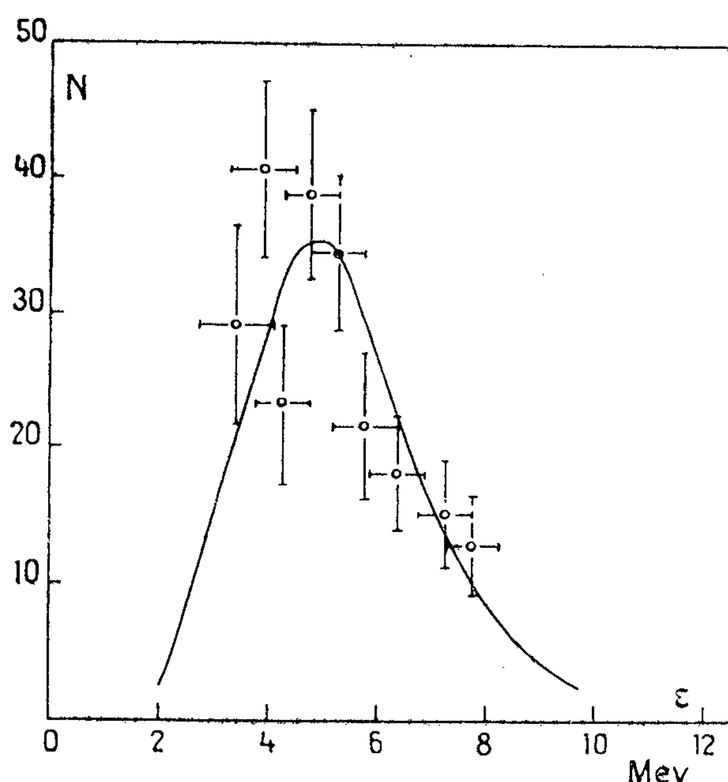


Fig. 1.

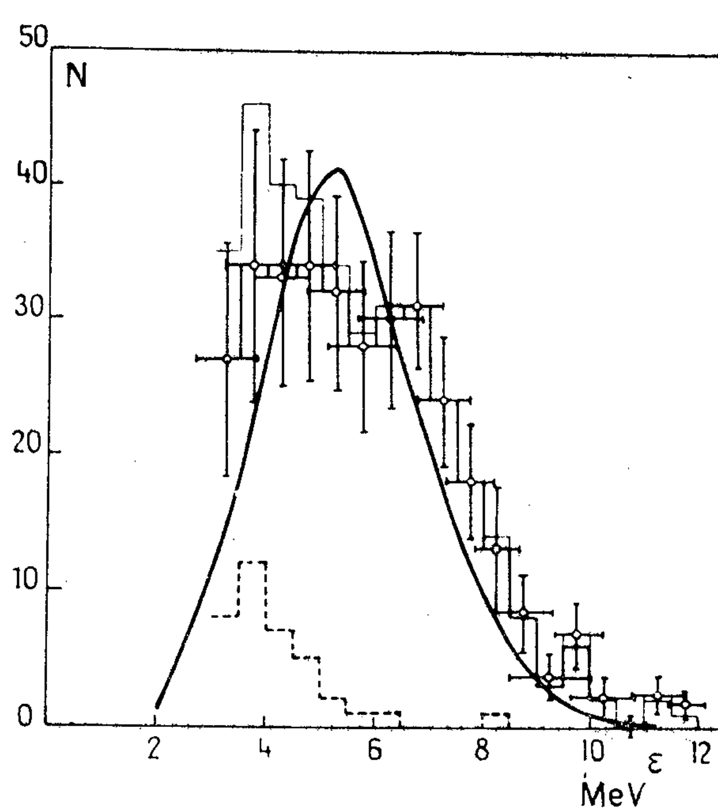


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre des photoprotons du cuivre produits par les raies γ de 17,6 et 14,8 MeV [rayons γ de : $^7_3\mathrm{Li}(p, \gamma)^8_4\mathrm{Be}$]. Émulsion de 100 μ d'épaisseur.

Courbe théorique : $I(\varepsilon)\,d\varepsilon = \text{const.}\ \varepsilon\,\sigma_c(\varepsilon)\exp\left[-\frac{\varepsilon}{\Theta(\varepsilon_{by})}\right]d\varepsilon$ avec $\Theta = 1$ MeV.

Fig. 2. — Spectre des photoprotons du cuivre produits par les raies γ de 17,6 et 14,8 MeV[rayons γ de : $^7_3\mathrm{Li}(p, \gamma)^8_4\mathrm{Be}$].

———— Distribution statistique brute des protons zone avec cuivre.

- - - - - - - - Fond des traces dans la zone sans cuivre.

━━━━ Distribution statistique des énergies de photoprotons après soustraction du fond.

Émulsion de 400 μ d'épaisseur.

b. Émulsion de 400 μ. — Dans cette plaque la correction de perte des protons est faible, il est possible d'obtenir une bonne précision pour des protons de grande énergie allant jusqu'au maximum du spectre (*fig.* 2).

La comparaison a été faite avec la distribution théorique prévue par le modèle d'évaporation en utilisant pour la densité de niveaux l'expression donnée par Weisskopf ([4]) :

$$\omega(E) = C \exp \sqrt{3,35(A-40)^{\frac{1}{2}} E}$$

et en prenant pour la section efficace de capture du proton les valeurs interpolées dans le tableau donné par Blatt et Weisskopf ([5]) (p. 352), et pour une constante $r_0 = 1,3.10^{-13}$ cm du rayon nucléaire. La courbe de la figure 2 est la résultante des courbes calculées pour les deux isotopes 63 et 65 du cuivre compte tenu du pourcentage isotopique.

Enfin la courbe correspondant à chaque isotope est calculée en faisant la somme des effets des raies de 14,8 et 17,6 MeV.

L'ajustement de la courbe théorique à la distribution statistique n'est pas très facile, la courbe a un maximum plus aigu que la distribution expérimentale. Les barres verticales d'erreur sur chaque point représentent l'écart-type de fluctuation statistique, il faudrait donc y ajouter les erreurs de mesure qu'il est difficile d'apprécier. En particulier au-dessous de 5 MeV ces erreurs peuvent être assez importantes (ce qui peut conduire à réduire les ordonnées de la courbe) et au-dessous de 3 MeV les mesures deviennent impossibles. Les barres horizontales d'erreur représentent l'erreur sur l'énergie résultant de l'épaisseur traversée dans la feuille de cuivre.

Malgré ces diverses causes d'imprécisions un excès de protons paraît assez net pour les grandes énergies du spectre. Excès que l'on peut estimer représenter 3 à 9 % du nombre total des photoprotons, ce qui concorde avec les résultats obtenus par Leikin, Ossokina et Ratner (6).

Cette expérience était une première tentative, malgré la grande difficulté des mesures, elle montre qu'il est néanmoins possible d'obtenir des spectres de photoparticules produits par des raies gamma monochromatiques. Une amélioration notable de la précision apparaît réalisable.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1440.

(2) Hänni, Diplôme E. T. M., Zurich, 1948.

(3) Halpern et Mann, *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 370.

(4) Weisskopf, *Lecture Series in Nucl. Phys.*, Washington, 1947.

(5) Blatt et Weisskopf, Wiley, édit., 1952.

(6) Leikin, Ossokina et Ratner, *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, **102**, 1955, p. 145.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'absorption résonante des photons dans le carbone.* Note (*) de M. **Christophe Tzara**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Une résonance dans l'absorption des photons par ^{12}C doit exister à 22,8 MeV; à cette énergie, la pente de la courbe d'activation par réaction (γ, n) présente une discontinuité attribuée à un niveau de largeur $\Gamma < 40$ keV. La limite supérieure trouvée pour la section efficace d'absorption conduit à attribuer à ce niveau une largeur $\Gamma_n > 580$ keV, en contradiction avec les conclusions déduites de l'interprétation des courbes d'activation.

Après divers travaux sur les réactions induites dans les noyaux légers par le rayonnement de freinage, on admet que les discontinuités de pente des courbes d'activation sont produites par des résonances étroites bien séparées (1), (2), (3), (4), (5).

Nous avons cherché à mettre en évidence ces résonances dans la section efficace d'absorption. En admettant qu'elles sont décrites par des formules de Breit et Wigner à un niveau, les sections efficaces intégrées des réactions (γ, n) et d'absorption $\Sigma_{\gamma,n}$ et Σ_{abs} sont reliées par $\Sigma_{\gamma,n}/\Sigma_{abs} = \Gamma_n/\Gamma$.

Nous pouvons atteindre Σ_{abs}/Γ en étudiant la variation du rapport ρ des activations de deux détecteurs situés avant et après un absorbant de même nature en fonction de l'énergie maxima du spectre de freinage. Si $\varepsilon(E)$ est la variation relative de l'activation du corps rapportée à l'activation sans contribution de la résonance, il est facile de montrer que

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\,\frac{\nu}{\pi}\,\frac{\Sigma_{abs}}{\Gamma},$$

où ν est le nombre de noyaux par centimètre carré d'absorbant.

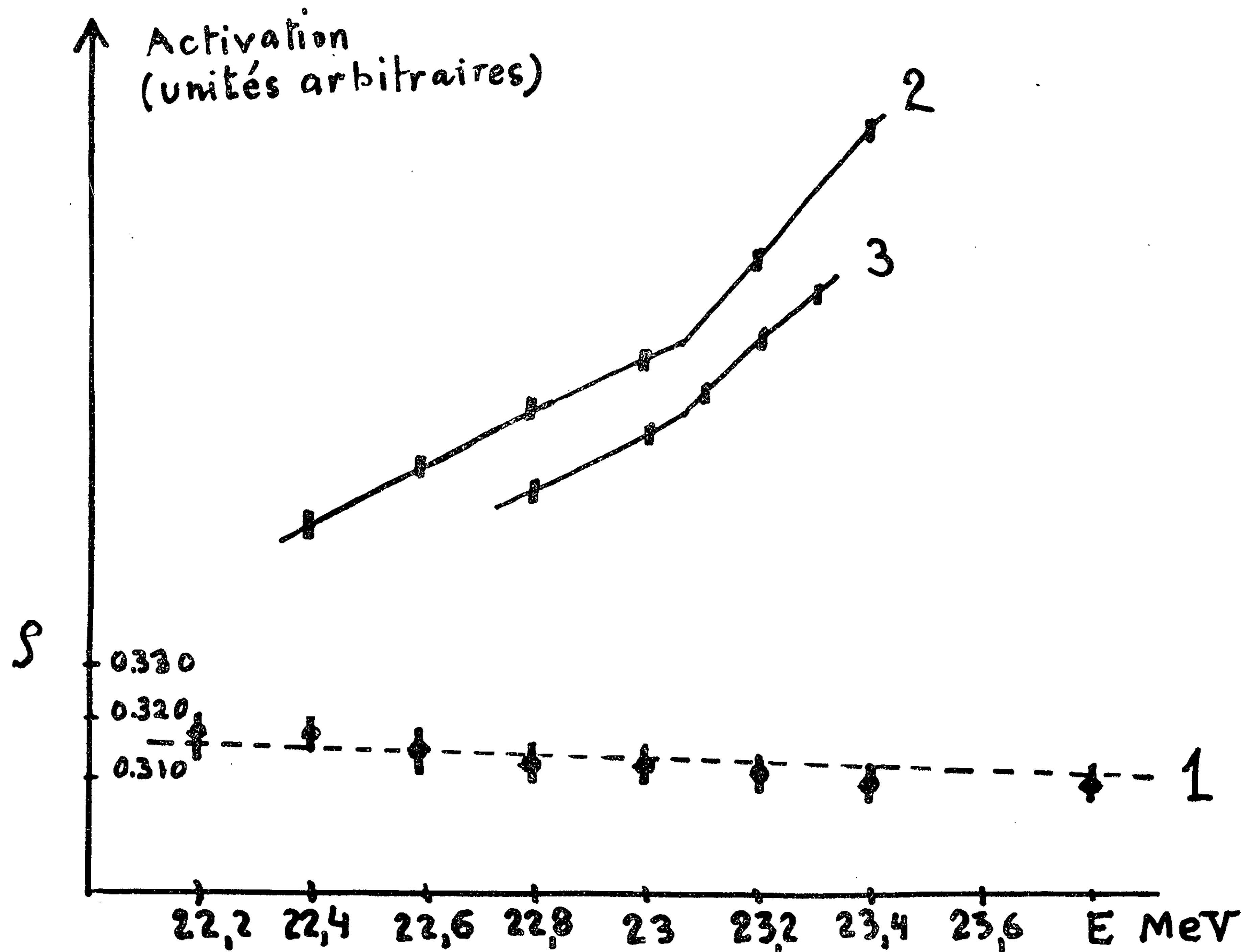


Fig. 1.

La courbe 1 représente $\rho(E)$. Elle comporte des mesures faites le 31 janvier 1956 et le 13 mars 1956. Les courbes 2 et 3 sont des courbes d'activation grossières faites dans des conditions différentes pour s'assurer de la correction de l'étalonnage en énergie vers 23 MeV.

Nous avons choisi la résonance à 22,8 MeV de $^{12}C(\gamma, n)^{11}C$ pour laquelle $\Sigma_{\gamma,n} = 3.10^{-23}$ (cm^2.keV), $\Gamma < 40$ keV, $\varepsilon = 0,2$ à $E = 23$ MeV (1). Dans nos mesures $\nu = 3,6.10^{24}$. Nous avons utilisé le bétatron du Commissariat à l'Énergie atomique de l'Institut Gustave Roussy.

Compte tenu des erreurs de mesures, nous pouvons assigner une limite

supérieure à $\Delta\rho/\rho$: $\leqq 0,01$ (*fig.* 1); d'où

$$\frac{\Sigma_{abs}}{\Gamma} \leqq 5,2.10^{-26}\ \text{cm}^2, \qquad \Sigma_{abs} \leqq 2.10^{-24}\ \text{cm}^2.\text{keV}.$$

Mais $\Gamma_n = \Sigma_{\gamma,n}/(\Sigma_{abs}/\Gamma) \geqq 580$ keV, en contradiction avec $\Gamma \leqq 40$ keV.

Une explication possible est que nous avons affaire à une résonance large, comme on peut d'ailleurs s'y attendre dans ce domaine d'énergie. Mais il était jusqu'alors admis que les « discontinuités » de pente dans les courbes d'activation ne peuvent provenir que de résonances étroites. Nous avons cependant pu

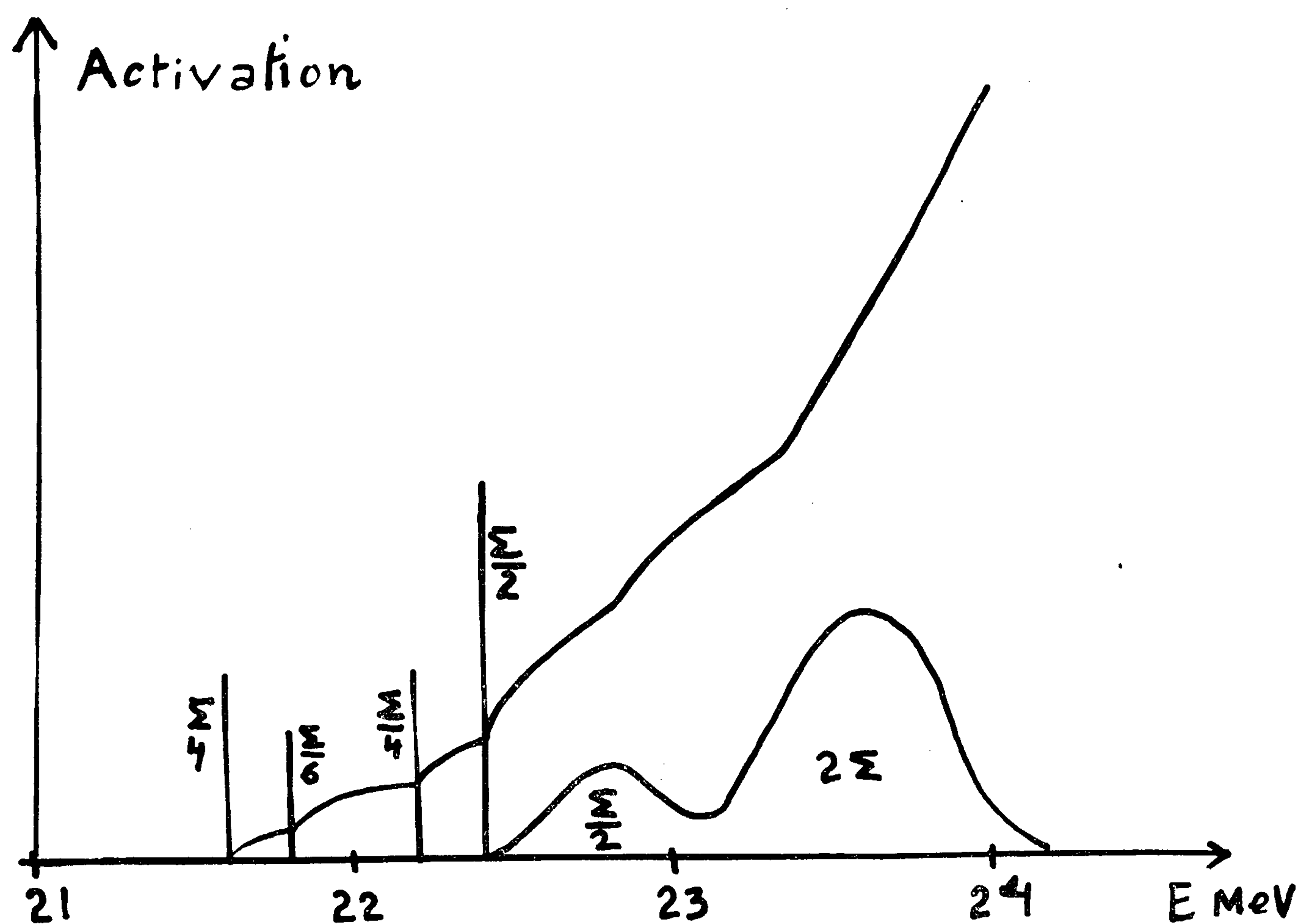


Fig. 2.

Nous avons choisi arbitrairement une courbe de section efficace composée de pics étroits et de résonances larges. Leurs sections efficaces intégrées sont indiquées. La courbe d'activation a été obtenue à l'aide du spectre de Schiff. On constate que le domaine où la pente varie est très inférieur à la largeur de la résonance correspondante (de l'ordre 10 fois plus petit).

reconstruire, à partir de résonances larges, des activations présentant de telles discontinuités et qui sont en meilleur accord avec les formes observées aux énergies de l'ordre de 20 MeV (*fig.* 2). Il semble donc que l'estimation de la largeur des niveaux par les discontinuités de pente des courbes d'activation soit hasardeuse, bien que l'évaluation de la surface de la résonance reste correcte.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) L. KATZ, R. N. H. HASLAM, R. J. HORSLEY, A. G. W. CAMERON et R. MONTALBETTI, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 464-470.

(2) J. GOLDEMBERG et L. KATZ, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 471-475.

(3) R. BASILE et C. SCHUHL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2399.

(4) C. SCHUHL et R. BASILE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2512.

(5) A. S. PENFOLD et B. M. SPICER, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1377-1386.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'obtention de diverses variétés de bioxydes de manganèse.* Note de MM. **JEAN BRENET** et **ALFRED GRUND**, présentée par M. Louis de Broglie.

En étudiant la dismutation de Mn_2O_3 en MnO_2 et en ions Mn^{++} nous avons mis en évidence la formation possible soit de MnO_2 α — cryptomélane, soit de MnO_2 γ. La formation de MnO_2 α est donc possible en l'absence de gros cations contrairement aux données classiques.

Il est bien connu (1) que le sesquioxyde de Mn_2O_3 peut se dismuter en milieu acide en MnO_2 et ion manganeux Mn^{2+}. On peut donc aisément préparer du bioxyde de manganèse par une telle méthode. Toutefois de nombreux travaux ont déjà envisagé l'obtention de MnO_2 par d'autres processus qui, en général, font appel à la précipitation de MnO_2 à partir de solutions de permanganate. Très récemment encore, une étude très complète a été faite dans ce sens (2), faisant suite aux travaux de Glemser (3), Feitknecht (4) et ses élèves, et de Dubois (5) en particulier. Tous ces auteurs ont signalé diverses possibilités de préparation des différentes variétés de bioxydes α et γ bien connues (6) maintenant. Toutefois, en particulier pour la variété α on a toujours considéré qu'il était nécessaire d'introduire dans le réseau des cations de gros diamètre tels que K^+, Ca^{++}, Ba^{++}, NH_4^+. Or, nous basant sur le phénomène de dismutation signalé plus haut, nous avons pu, à partir de Mn_2O_3, sous sa forme cubique chimiquement pur, obtenir la formation soit de MnO_2 γ, soit de MnO_2 α uniquement en modifiant la solution acide d'attaque. En effet, nous avons pu mettre en évidence le fait que suivant la concentration de cette solution acide, nous formions l'une ou l'autre des variétés, l'acide utilisé étant du type acide oxygéné. Or en aucun cas nous n'avons introduit de gros cations et nous avons opéré toujours avec des constituants qui étaient considérés comme chimiquement purs. D'ailleurs pour confirmer ceci, il suffisait d'introduire des gros cations dans la solution acide — qui normalement permettait d'obtenir MnO_2 γ — pour former MnO_2 α au lieu de MnO_2 γ.

Il y a donc là un fait nouveau, à notre connaissance, quant à l'action des milieux acides sur Mn_2O_3.

L'interprétation de cette action de l'acide sur Mn_2O_3 peut être, à notre avis, rattachée au pouvoir hydrolysant de ces solutions d'une part et, d'autre part,

à leur pouvoir oxydant. D'ailleurs il y a lieu de noter que, contrairement à ce que prévoit la réaction de dismutation de principe, nous obtenions dans la solution, après attaque, des ions manganèse à une valence supérieure à 2, ce qui confère à cette solution un pouvoir oxydant très net que nous avons mis en évidence. Cet ensemble de faits nous amène donc à confirmer que dans le bioxyde obtenu il existe un certain nombre d'ions manganèse qui ne sont pas à la valence 4 comme le prévoit la réaction de principe. De plus, comme nous l'avons déjà signalé ([7]) nous formons un réseau qui comporte des groupes OH ou des molécules H_2O qui contribuent très probablement à le stabiliser, grâce à des ponts hydrogène entre oxygènes. Enfin ces résultats posent le problème du sens physique réel et des interprétations théoriques d'un certain nombre d'études concernant : *a*. la susceptibilité magnétique; *b*. le potentiel électrochimique; *c*. les réactions d'échanges isotopiques. Les résultats publiés ne tiennent pas compte généralement, en effet, de la variété de bioxyde à partir de laquelle ils sont obtenus.

([1]) Charlot, *Théo. et méth. nouv. anal. qual.*, Masson, Paris, 1949, p. 186.
([2]) Butler-Thirsk, *Act. Cryst.*, 5, 1952, p. 288.
([3]) *Ber. dtsch. chem. Gesell.*, 72 B, 1939, p. 1879.
([4]) Feitknecht-Marti, *Helv. chem. Act.*, 28, 1945, p. 129.
([5]) *Ann. chim.*, 5, 1936, p. 411.
([6]) J. Brenet, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 77, 1954, p. 797.
([7]) J. Brenet et A. M. Moussard, *Rev. gén. Électr.*, 61, 1952, p. 405.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'évolution de la précipitation de nickelure d'aluminium dans un alliage à 7,8 % d'aluminium.* Note (*) de M. **Jack Manenc**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Un stade de pré-précipitation, caractérisé par l'apparition de raies et nœuds satellites sur les diagrammes de rayons X a été mis en évidence. L'origine en est due à la formation de précipités en forme de plaquettes, cohérents avec la matrice.

Poursuivant l'étude des modifications de structure qui apparaissent au cours du vieillisement d'alliages nickel-chrome 80-20 durcis avec de l'aluminium et du titane ([1]), j'ai été amené à examiner les alliages binaires qui en sont la base.

Les résultats qui vont suivre concernent un alliage nickel-aluminium à 7,8 % d'aluminium en poids. Le diagramme d'équilibre ([2]), pour une telle composition, indique la présence entre 500 et 1050° C environ de deux phases, l'une, la solution solide terminale saturée, cubique à faces centrées, l'autre Ni_3Al, cubique à faces centrées également, mais ordonnée à toutes températures et du type Cu_3Au. Ces deux phases ont des paramètres cristallographiques qui *diffèrent très peu*, 0,02 Å environ. Au-dessus de 1050°, la solution solide existe seule et il est possible par hypertrempe de stéréotyper l'état de sursaturation.

Notre but a été d'étudier, à partir d'un tel état, l'évolution de la structure au cours de la précipitation de Ni_3Al dans la matrice pour des températures comprises entre 550 et 900° C. Il y a trois stades : un stade de pré-précipitation avec diffusion anormale des rayons X avant toute précipitation visible par microscopie; un stade intermédiaire avec structures transitoires encore mal définies, puis la séparation entre les deux phases d'équilibre, ce dernier stade n'étant pratiquement atteint que pour les températures les plus hautes en l'absence de tout écrouissage.

A 550° C le stade de pré-précipitation est très long et caractérisé comme pour le nickel-chrome 80-20 additionné d'aluminium et de titane, par la diffusion anormale des rayons X. Cette diffusion se manifeste sur les diagrammes Debye-Scherrer obtenus à l'aide d'échantillons vieillis durant plus de 16 h à cette température, par des *raies satellites floues*, qui bordent les raies de la matrice (*fig.* 1).

Lorsque le vieillissement se prolonge, les raies satellites s'affinent et se rapprochent des raies principales. De plus, leur écartement en fonction de l'angle de Bragg est tout à fait différent de celui d'une variation de paramètre pour des phases qui diffractent indépendamment. A 650° C l'évolution beaucoup plus rapide est telle que, après 3 h, les raies satellites sont très intenses.

Simultanément apparaissent les raies de structure caractéristiques de Ni_3Al, larges et peu intenses mais bien visibles sur les diagrammes.

Pour obtenir la répartition de la diffusion (correspondant aux raies satellites), autour des nœuds du réseau réciproque de la matrice par la méthode du cristal tournant, nous avons opéré en rayonnement monochromatique par réflexion avec une distance échantillon-film de 18 cm. Pour un vieillissement de 3 h à 650° C, les taches (111) sont bordées de deux paires de satellites (*fig.* 2), dont une plus intense, parce qu'en réalité due à la superposition de deux paires.

Les taches (200) ne possèdent qu'une paire de satellites situés dans la direction du centre, enfin les taches (220), une ou deux paires suivant l'orientation du cristal correspondant.

Pour les échantillons vieillis à plus haute température, entre 100 et 600 h à 850° par exemple, l'examen micrographique révèle la présence de plaquettes dont la mise en évidence a été obtenue par M. Pierre Gilles, après bombardement ionique ou polissage électrolytique, par attaque anodique ([3]) (*fig.* 3). La figure 4, due à M. Gabriel Lenoir montre les précipités pour 300 h à 750° au microscope électronique par réplique indirecte à l'alumine. Les plaquettes sont parallèles aux plans (100) des cristaux de la matrice comme cela a pu être vérifié sur des gros cristaux dont l'orientation a été déterminée par diagrammes de Laue. Il résulte de ce qui précède que, dans le réseau réciproque de la matrice, les nœuds de diffusion anormale qui révèle le stade de pré-précipitation, se situent suivant les directions (100) et, de part et d'autre des nœuds

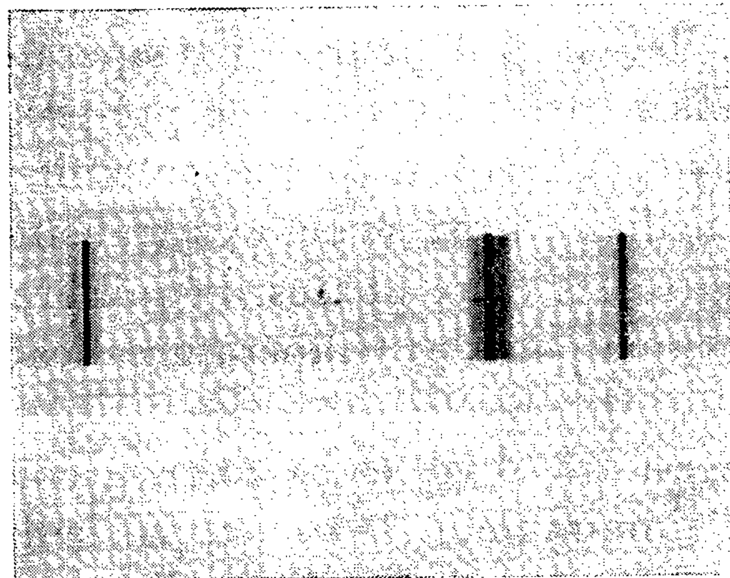


Fig. 1.

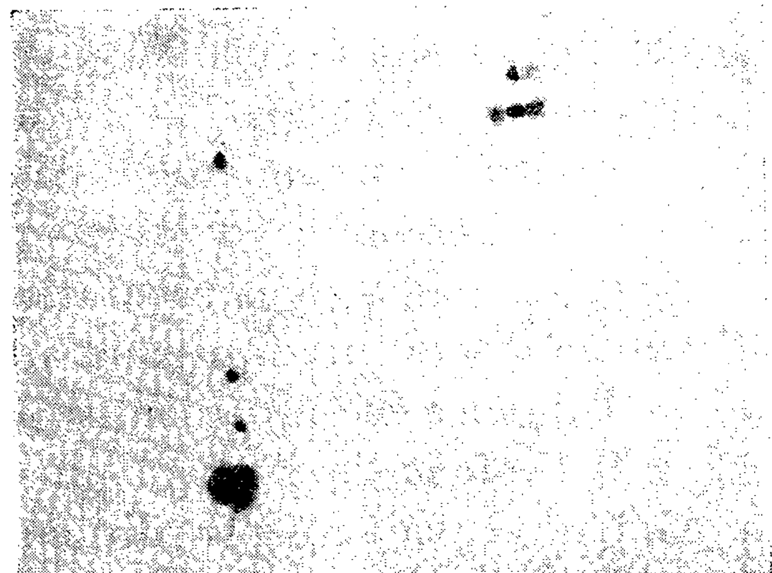


Fig. 2.

Fig. 1. — Raies (220), (311), (222). 3 h à 650° C.

Fig. 2. — Taches de Bragg (111) et (200). 3 h à 650° C.

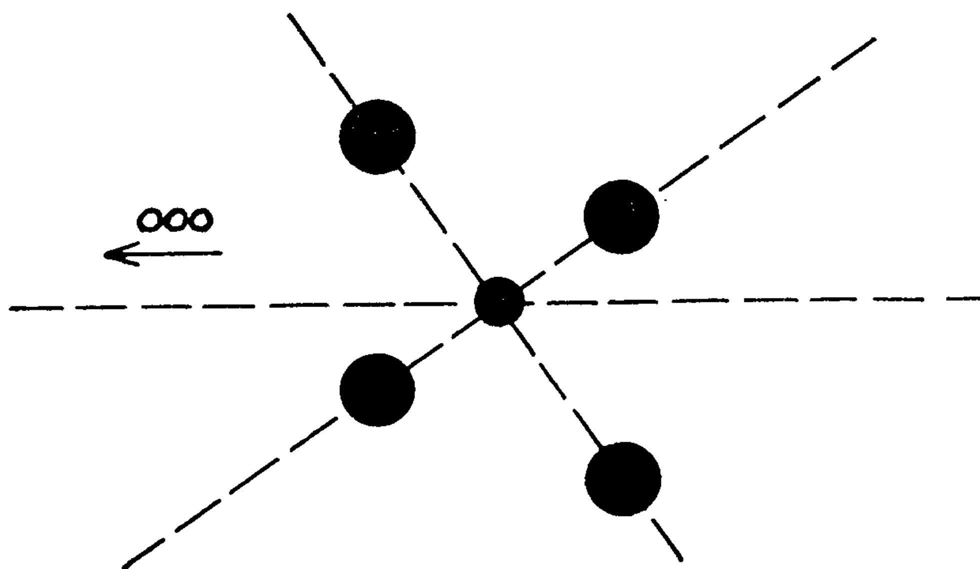


Fig. 2 *bis*. — Dédoublement schematisé des nœuds satellites (111) bien visible sur le diagramme, malheureusement moins apparent sur la reproduction.

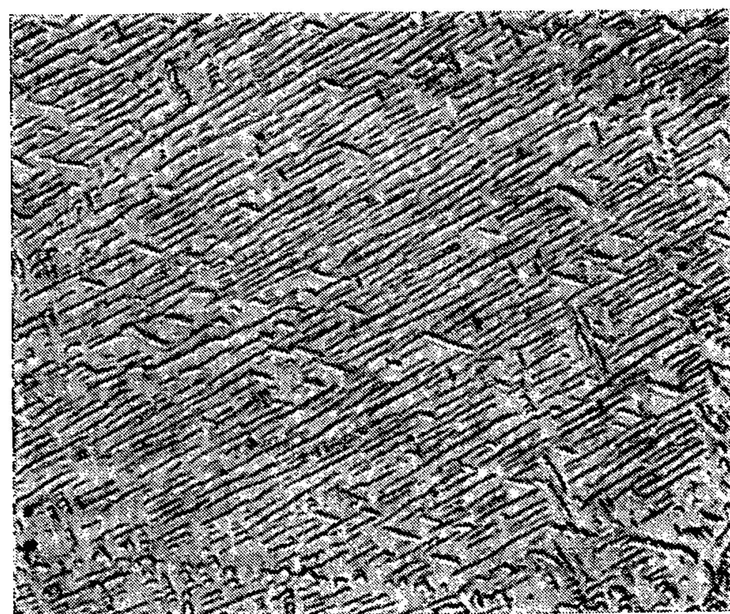


Fig. 3.

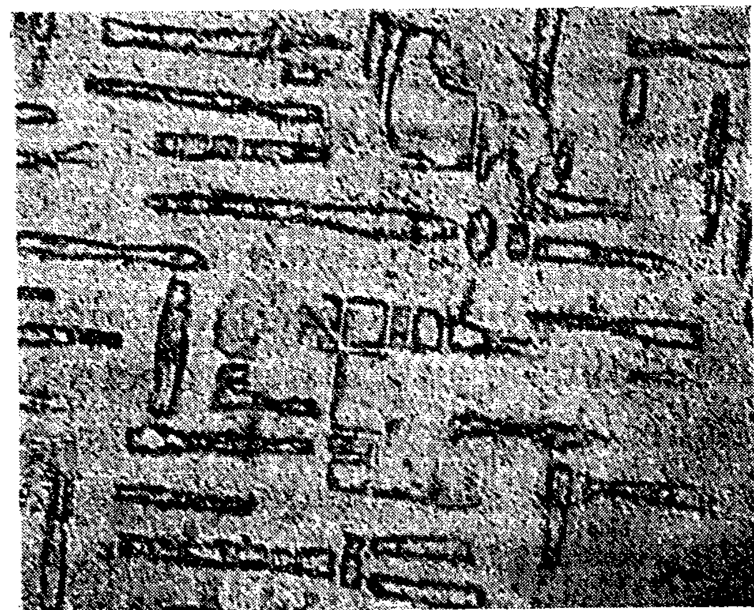


Fig. 4.

Fig. 3. — Micrographie optique × 800. 600 h à 850° C.

Fig. 4. — Micrographie électronique. 300 h à 750° C; × 30 000.

principaux, avec un écartement constant pour chaque maille. Une confirmation en a été trouvée dans la loi de variation de l'écartement des raies satellites en fonction de l'angle de Bragg sur les diagrammes Debye-Scherrer.

Ceci est en bon accord avec la forme des précipités et leur orientation lorsqu'ils sont visibles.

L'interprétation de ces résultats, par analogie avec ceux qui ont été trouvés pour d'autres alliages à durcissement structural, est la suivante :

Au début du vieillissement, des plaquettes de phase Ni_3Al ou de structure très voisine, apparaissent donnant les raies de surstructure larges, du fait de leur petite taille. Ces noyaux qui se forment aux dépens de la matrice, sont entourés d'une coquille appauvrie en aluminium et enrichie en nickel. La cohérence optique est maintenue par rapport au réseau de la matrice tant que les précipités sont isolés les uns des autres et l'on a la diffusion anormale ([4]). Du fait de leur forme en plaquettes parallèles aux plans (100), les perturbations (variations de concentration, donc de paramètre et de facteur de structure atomique), sont dirigées dans les directions [100] et l'on retrouve les mêmes phénomènes que ceux qui ont été décrits par V. Daniel et H. Lipson pour le Cu, Fe, Ni ([5]).

Il semble que ce soit la première fois qu'un tel phénomène est mis en évidence pour un alliage binaire.

Il a été trouvé également dans un alliage Ni-Cu durci avec de l'aluminium et du silicium.

(*) Séance du 30 avril 1956.

([1]) J. MANENC, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1817.

([2]) A. TAYLOR et R. W. FLOYD, *J. Inst. Metals*, **81**, 1952-1953, p. 25.

([3]) Y. BAILLIE et P. GILLES, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1430.

([4]) A. GUINIER, *Acta Metallurgica*, **3**, 1955, p. 300.

([5]) *Proc. Roy. Soc.*, A, **181**, 1943, p. 368.

ÉLECTROCINÉTIQUE. — *Sur la microélectrophorèse des particules de quartz en solutions chlorhydriques.* Note de Mme **MARIANNE BARUCH**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'étude des suspensions de poudre de quartz en milieu chlorhydrique réalisée dans des cellules en quartz conduit à un rapport mobilité d'électroosmose/mobilité d'électrophorèse anormalement élevé, de l'ordre de 3.

Le déplacement électrophorétique des particules de quartz est étudié dans des cellules de quartz. La poudre de quartz utilisée provient du même matériau que les plaques qui ont servi à construire le canal de la cellule. Les particules de quartz (diamètre 0,2 à 2 μ) sont visibles à l'ultramicroscope. La poudre de quartz est broyée, calcinée puis lavée avec HCl 10^{-2} N et rincée pendant

plusieurs jours. La cellule d'expérience ([1]) comprend un canal d'étude rectangulaire aux parois optiquement planes et parallèles, de très faible épaisseur ($0,2 \times 6 \times 32$ mm) communiquant avec deux «réservoirs» en forme d'U de 5 mm de profondeur (*fig.* 1). L'établissement du champ électrique est assuré

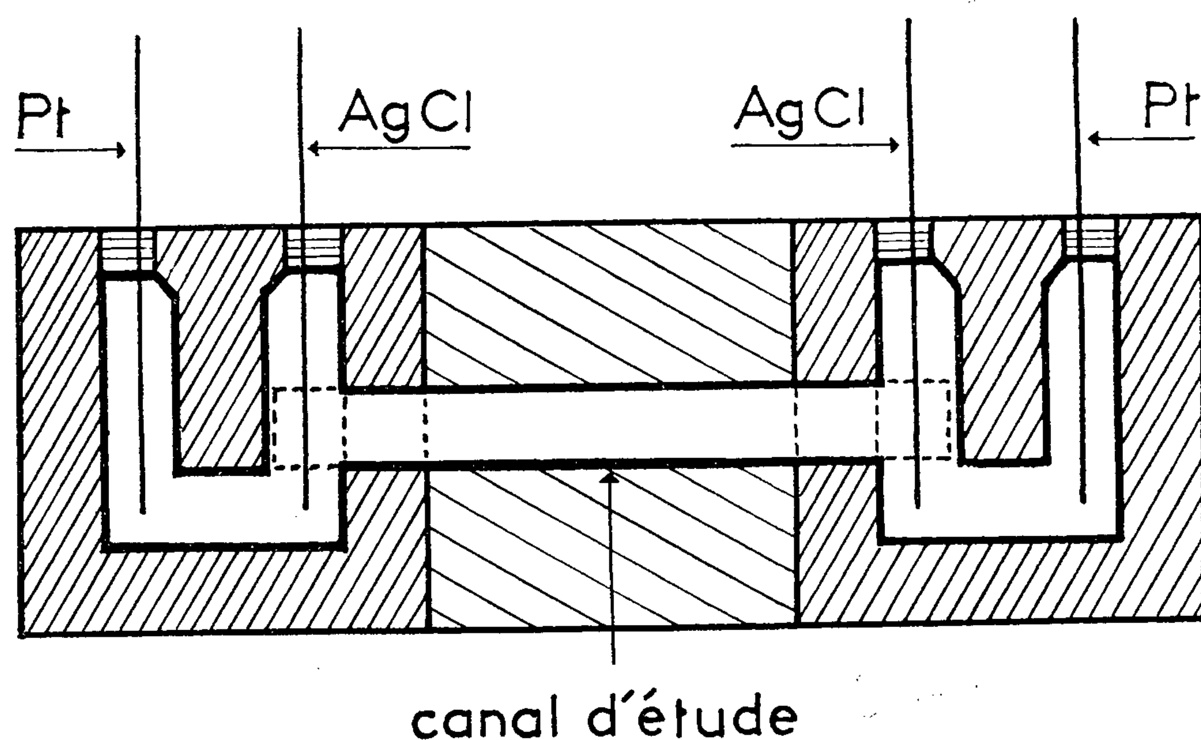


Fig. 1.

par deux fils de platine placés dans les branches extérieures des tubes en U; des électrodes-sondes d'argent chloruré plongeant dans les branches intérieures au voisinage du canal permettent de connaître la différence de potentiel grâce à un circuit de mesure comprenant un diviseur potentiométrique de très grande résistance et un millivoltmètre à lampes. La tension, fournie par des piles de 1,5 V en série, est au maximum de 15 V. Le circuit d'utilisation comprend un microampèremètre en série avec la cellule; un commutateur inverseur à deux couronnes permet d'envoyer le courant, dans un sens ou dans l'autre, simultanément dans la cellule d'expérience et dans le millivoltmètre. Les quatre électrodes sont fixées sur une plaquette d'isolant solidaire du chariot du microscope. La cellule est bouchée à la paraffine. Le microscope (grossissement 500) est utilisé en fond noir avec son tube horizontal; un micromètre placé dans l'oculaire permet de déterminer la vitesse des particules.

Les courbes expérimentales (vitesses des particules en fonction des profondeurs de visée) sont des paraboles. Elles représentent la somme de deux phénomènes : la vitesse d'électroosmose du liquide par rapport aux parois de la cellule et la vitesse d'électrophorèse des particules par rapport au liquide ([2]). La cellule étant fermée, le débit total à travers une section du canal est nul. On place sur la parabole expérimentale, par une construction classique, les points correspondant aux plans de visée pour lesquels le mouvement du liquide est nul; la vitesse mesurée en ces points est la vitesse vraie d'électrophorèse

des particules. La vitesse d'électroosmose s'obtient soit par la valeur observée aux parois soit (comme on le voit aisément d'après des considérations géométriques simples) par le double de la flèche au-dessus de la droite passant par les points de niveau stationnaire.

Une série d'expériences a été réalisée à différentes concentrations en HCl; le domaine de concentration étudié s'étend de 2.10^{-6} N à 10^{-3} N. Il n'est pas possible d'utiliser des suspensions plus concentrées en HCl; en effet aux concentrations supérieures à 10^{-3} N la sédimentation rapide de la suspension dans la cellule interdit toute mesure. Les points représentant les mobilités d'électroosmose et les mobilités d'électrophorèse, portés en fonction des logarithmes des concentrations en HCl, s'alignent respectivement sur deux droites concourant en un point d'ordonnée nulle. Le rapport des pentes est sensiblement égal à 3 (*fig.* 2).

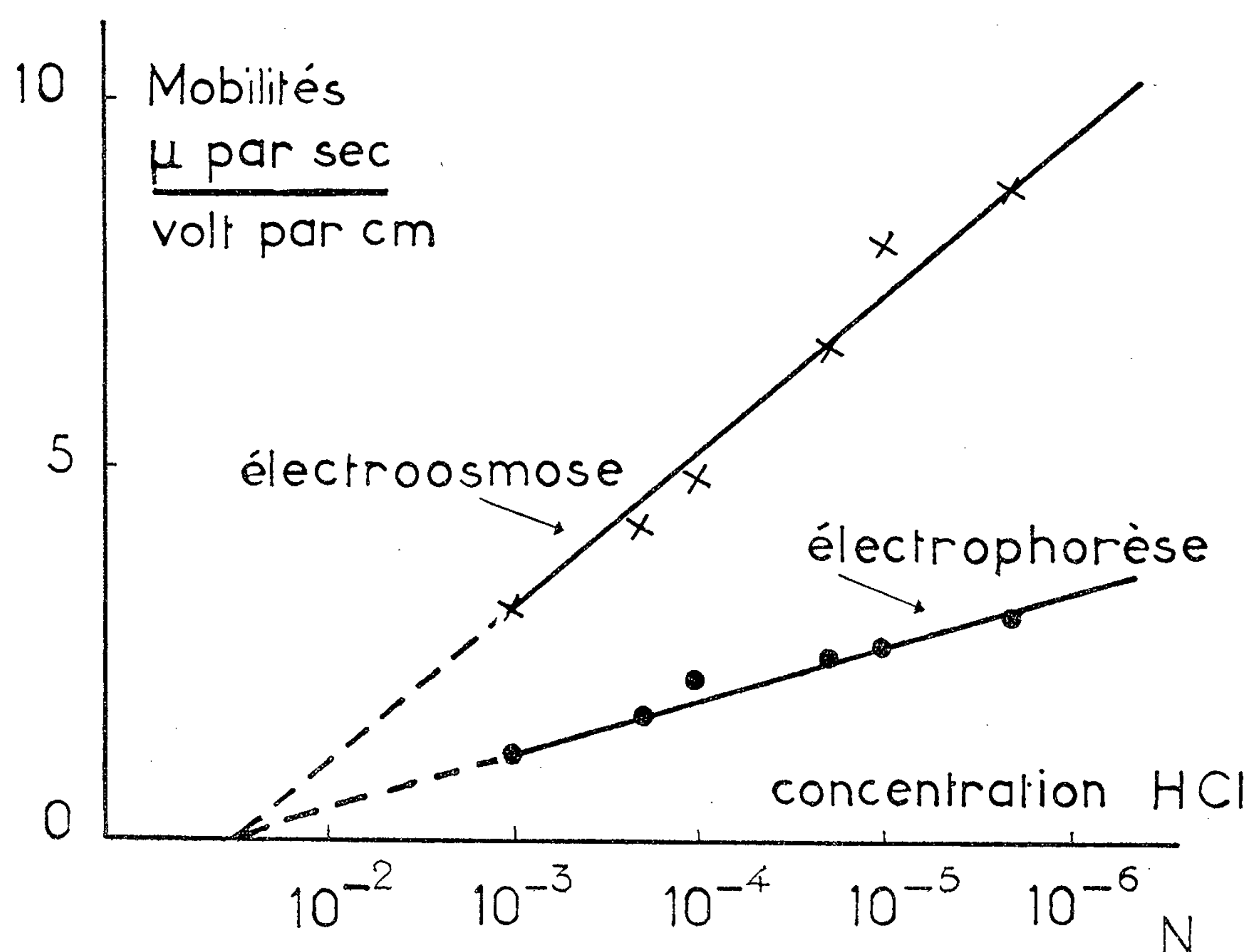


Fig. 2.

La relation établie par Helmholtz et modifiée par Smoluchowski ([3]) entre la vitesse d'électroosmose v, le champ appliqué E le potentiel électrocinétique ζ est

$$v = \frac{DE\zeta}{4\pi\eta},$$

où D est la constante diélectrique du liquide et η sa viscosité. La mesure expérimentale de la mobilité $U = v/E$ permet donc la détermination de ζ :

$$U = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}.$$

La relation généralement admise pour l'électrophorèse contient un terme principal identique à l'équation d'électroosmose au facteur numérique près qui peut être $1/4\pi$, $1/6\pi$ ou $1/8\pi$ selon la forme de la particule, et des termes correctifs introduisant la taille de la particule ([4]), ([5]), ([6]) (ces termes correctifs sont vraisemblablement négligeables dans le cas présent) ([7]). Le rapport des pentes des droites représentant les mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse correspondant serait de 1, 1,5 et 2. Dans le cas présent où nous avons étudié le même solide (sous forme de plaque ou de poudre) en contact avec la même solution, il est logique d'admettre que le potentiel électrocinétique est le même pour l'électroosmose et l'électrophorèse. Le rapport des pentes des droites figurant les mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse que nous trouvons est supérieur de 50 % au rapport maximum déduit de la théorie. Nos expériences seraient bien représentées par une relation d'électrophorèse contenant un terme principal affecté d'un facteur numérique $1/12\pi$ qui reste à justifier.

(1) Les conseils de Mlle Choucroun sont à l'origine de la réalisation de cette cellule.

(2) H. R. Kruyt, *Colloid Science*, **1**, 1952, p. 218, Elsevier Publishing Company.

(3) *Graetz Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, **2**, 1921, p. 366, Leipzig.

(4) D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc.*, A., **133**, 1931, p. 106.

(5) J. Th. G. Overbeek, *Advances in Colloid Science*, **3**, 1950, p. 97.

(6) F. Booth, *Progress in Biophysics* (and *Biophysical chemistry*), **3**, 1953, p. 175.

(7) En effet des mesures de mobilités effectuées aux niveaux stationnaires en visant des particules de tailles très différentes nous ont donné, aux erreurs d'expérience près, la même valeur de mobilité d'électrophorèse.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur quelques difficultés rencontrées dans l'expression de la nouvelle théorie de l'électrosmose.* Note (*) de M. **Luc-Henry Collet**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons exposé il y a quatre ans ([1]) la nouvelle interprétation de l'électrosmose proposée par M. E. Darmois ([2]), qui présente ce phénomène comme une simple conséquence de la solvatation des ions.

Une dénivellation d'équilibre H s'établit entre les niveaux de la solution dans les compartiments anodique et cathodique reliés par un tube horizontal de longueur l et de rayon R, lorsque les flux partiels de solvatation Φ_+ et Φ_- sont équilibrés par un reflux hydrodynamique Φ_H. Les Φ s'expriment aisément en fonction des mobilités $U_\pm$ et des nombres $s_\pm$ de molécules de solvant, de volume φ, liés à chaque ion. La relation $\Sigma\Phi = 0$ s'écrit alors, V étant le potentiel, n la concentration et v_H la vitesse du reflux :

$$v_H = n\varphi \frac{V}{l}(U_+ s_+ - U_- s_-).$$

L'écoulement de la solution étant laminaire, on exprimera v_H en fonction de $P = H\mu g$ par la loi de Poiseuille,

$$v_H = \frac{PR^2}{8\eta l}.$$

On a ainsi pour la « pression électrosmotique » l'expression

$$P = 8\varphi \frac{V}{R^2} \eta n (U_+ s_+ - U_- s_-) = \frac{8\varphi}{\pi} \frac{l}{R^4} \frac{i}{\varkappa} \eta n (U_+ s_+ - U_- s_-)$$

$\varkappa$ étant la conductivité et i le courant électrique.

Dans ce calcul *nous avons appliqué la loi de Poiseuille au solvant libre seul* pour déterminer la vitesse d'entraînement du milieu. M. Mazur a critiqué cette manière de faire en remarquant que la loi de Poiseuille, obtenue par intégration de l'équation de l'hydrodynamique pour un écoulement laminaire, doit exprimer la vitesse barycentrique et non pas celle d'un flux partiel de solution.

Or, dans l'expérience précédente, si l'on néglige la masse de l'électrolyte devant celle du solvant, la dénivellation d'équilibre se fixe justement à une valeur telle que *la vitesse barycentrique soit nulle*. Il semble donc que l'application de la formule de Poiseuille à une solution ainsi parcourue par des courants importants et de sens opposés n'a aucun sens. Son application au solvant libre seul n'est justifiée, en toute rigueur, que pour une solution infiniment diluée. Le calcul de H pour les solutions diluées habituelles ne semble pas pouvoir être actuellement valablement précisé.

Nous avons récemment exposé l'effet hydrodynamique de la solvatation des ions dans une simple électrolyse ([3]). L'existence de flux partiels de solvant lié aux ions doit y provoquer un reflux Φ_0 de solvant libre tel qu'au total la solution soit en équilibre apparent. Les ions se déplacent donc dans une solution en mouvement et leurs mobilités $U_\pm$ sont différentes des mobilités « absolues » $U^0_\pm$ qu'ils auraient dans un milieu réellement immobile. La condition $\Sigma\Phi = 0$ donne la relation

$$U_\pm = U^0_\pm \mp n\varphi (U^0_+ s_+ - U^0_- s_-).$$

Ainsi, dans toute électrolyse, il existe un flux de solvatation

$$\Phi_S = \Phi_+ - \Phi_- = \frac{i}{\varkappa} n\varphi (U_+ s_+ - U_- s_-)$$

qui est exactement équilibré par le reflux hydrodynamique Φ_0.

Si par un procédé quelconque, on parvient à annuler Φ_0, on verra apparaître un mouvement de liquide, c'est-à-dire *un flux d'Électrosmose* $\Phi_{EO} = \Phi_S$ dont l'expression deviendra

$$\Phi_M = \frac{i}{\varkappa} n\varphi (U^0_+ s_+ - U^0_- s_-).$$

Il est aisé de voir que l'on aura toujours $\Phi_S \leq \Phi_M$, Φ_M correspondant au flux d'électrosmose maximum que l'on pourra obtenir avec une solution donnée.

Mais, sans annuler Φ_0, on peut le réduire. C'est ce que l'on obtient généralement en intercalant dans le circuit électrolytique un milieu filtrant (tube capillaire, membrane poreuse, poudres diverses). Le flux d'électrosmose s'écrit

$$\Phi_{EO} = \Phi_S - \Phi_H$$

et l'on remarque que, si Φ_S est bien indépendant de la porosité de la membrane, Φ_{EO} doit en dépendre, de même que le reflux hydrodynamique Φ_H.

En pratique, il est impossible d'annuler la surpression nécessaire à la mesure de l'écoulement. Ce sont ici les forces capillaires qui interviennent, que l'on mesure la masse de solution s'écoulant par un déversoir affleurant à la surface libre du liquide, ou la vitesse de déplacement d'un ménisque dans un tube horizontal limitant le compartiment electrodique, clos par ailleurs. Cette surpression est supérieure à celle qui provoque le reflux hydrodynamique dans une solution au repos, et l'on aura toujours : $\Phi_{EO} \leqq \Phi_S$.

En résumé, le flux de solvatation Φ_S est calculable en fonction des mobilités $U_\pm$ qui sont accessibles à l'expérience (Méthodes d'Hittorf et de la surface mobile), mais le reflux Φ_H ne peut être exprimé rigoureusement par les lois de l'hydrodynamique. Le flux d'électrosmose n'est donc pas, en général, connu. Cependant, *pour une solution infiniment diluée,* Φ_H sera calculable pourvu que le phénomène hydrodynamique le soit également. C'est ainsi que la pression électrosmotique pour une dilution infinie s'écrira en introduisant la conductibilité équivalente Λ_∞ et $\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro

$$P_\infty = \frac{8}{\pi} \mathcal{N} \varphi \eta \frac{l}{R^4} \frac{i}{\Lambda_\infty} (U_+^0 s_+ - U_-^0 s_-)_\infty.$$

Finalement l'électrosmose nous apparaît comme un phénomène étroitement subordonné aux conditions expérimentales et l'on peut s'étonner que l'on s'en tienne obstinément à la théorie, par trop simpliste, de la double-couche, dans laquelle les difficultés de calcul exposées ici apparaissent d'ailleurs, si l'on admet que les dimensions et les masses des ions ne sont plus négligeables du fait de leur solvatation.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) *Colloque d'Électrolyse du C. N. R. S.; J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. C. 65.

(2) *Comptes rendus,* **227**, 1948, p. 339.

(3) *J. Chim. Phys.*, 1956 (*à paraître*); voir *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 266.

ÉLECTROMÉTALLURGIE. — *Sur la préparation par électrolyse ignée des alliages du germanium avec le silicium et quelques autres métalloïdes.* Note (*) de Mme **Marie-Jeanne Barbier-Andrieux**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Dans un Mémoire récent (1) j'ai présenté les résultats de mes recherches sur

la préparation électrolytique du germanium et de ses alliages avec les métaux de transition.

Il était intéressant d'essayer de préparer par un procédé analogue les alliages du germanium avec les métalloïdes, en particulier avec le silicium. J'ai utilisé à cet effet le dispositif expérimental décrit dans le Mémoire cité plus haut (1).

Les alliages germanium-silicium sont en général obtenus par fusion simultanée des deux constituants (2). Les deux éléments forment une série continue de cristaux mixtes quand la composition de l'alliage varie (2), (3).

Dans une précédente Note (4), j'ai montré qu'il était possible de préparer le germanium en électrolysant des bains de silicates alcalins fondus, additionnés d'oxyde GeO_2. Pour préparer des alliages germanium-silicium, j'ai donc été amenée à électrolyser des bains de silicates additionnés de faibles quantités d'oxyde de germanium ; c'est le silicate de lithium $4SiO_2, 3Li_2O$ qui m'a donné les meilleurs résultats. J'ai effectué à une température de 1250 à 1270°C des électrolyses de courte durée (45 mn), avec un courant de 20 A : la tension aux bornes de l'électrolyseur est, dans ces conditions, de l'ordre de 4 V.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

Composition du bain.	Rapport Si/Ge at. bain.	Poids d'alliage (g).	Analyse	
			Ge %.	Si %.
$(4SiO_2, 3Li_2O) + GeO_2$............	4	5	98,5	1,0
$(4SiO_2, 3Li_2O) + 0,6GeO_2$.........	6,6	3,5	96	3,1
$(4SiO_2, 3Li_2O) + 0,5GeO_2$.........	8	3,0	93,7	6,0
$(4SiO_2, 3Li_2O) + 0,45GeO_2$.......	9	2,7	90,5	8,5
$(4SiO_2, 3Li_2O) + 0,22\ GeO_2$.......	18	1,5	68,1	31
$(4SiO_2, 3Li_2O) + 0,15\ GeO_2$.......	26,6	1,0	51,2	48

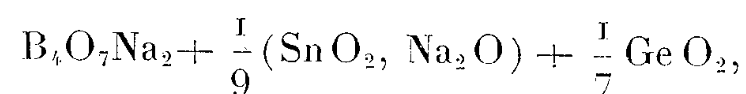
La masse du bain est traitée par l'eau acidulée de façon à isoler lès globules métalliques.

Les résultats d'analyse montrent que la réduction cathodique porte surtout sur l'oxyde de germanium dont l'enthalpie de formation est inférieure à celle de la silice. La préparation électrolytique convient donc mieux aux alliages riches en germanium.

Les échantillons que j'ai examinés aux rayons X sont des solutions solides de silicium dans le germanium, dont les dimensions réticulaires varient linéairement avec la composition.

On peut donc, par électrolyse, préparer toute une gamme de cristaux mixtes Ge-Si.

J'ai d'autre part préparé quelques alliages du germanium avec l'étain et l'arsenic en utilisant le borax comme fondant. En électrolysant, par exemple, le bain de composition



$$B_4O_7Na_2 + \frac{1}{9}(SnO_2, Na_2O) + \frac{1}{7}GeO_2,$$

à 950° C ($I = 20$ A, $U = 5$ V) pendant une heure, j'ai recueilli 4,5 g d'un produit titrant 59,1 % Sn pour 40,9 % Ge. Le germanium et l'étain forment un système eutectique ([2]).

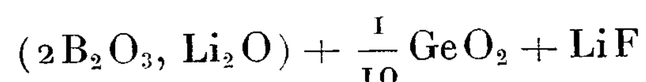
Les essais de préparation des arséniures par électrolyse à 800° C de bains obtenus en dissolvant dans le borax fondu de l'oxyde de germanium et de l'arsénite de sodium ($I = 20$ A, $U = 4,5$ à 5 V, durée : 40 mn) sont résumés dans le tableau suivant :

Composition du bain.	Rapport As/Ge at. bain.	Poids d'alliage (g).	Analyse Ge %.	Analyse As %.
$B_4O_7Na_2 + \frac{1}{8}GeO_2 + \frac{1}{10}As_2O_4Na_2$...	1,6	3,5	90	9,2
$B_4O_7Na_2 + \frac{1}{8}GeO_2 + \frac{1}{7}As_2O_4Na_2$....	2,3	3	80,1	19,3
$B_4O_7Na_2 + \frac{1}{8}GeO_2 + \frac{1}{5}As_2O_4Na_2$....	3,1	3	72	27
$B_4O_7Na_2 + \frac{1}{16}GeO_2 + \frac{1}{5}As_2O_4Na_2$....	6,2	2,5	57	42,4

L'étude aux rayons X des produits montre qu'on obtient le monoarséniure GeAs dissous dans du germanium en excès. Dans les conditions d'expérience, je n'ai pas constaté la formation de $GeAs_2$ signalé sur le diagramme de H. Stöhr et W. Klemm ([5]).

Au cours de l'électrolyse de l'oxyde de germanium dissous dans un excès de carbonate de sodium ou de lithium fondu, je n'ai en aucun cas pu observer la formation de carbure de germanium. Cette remarque est en accord avec les tentatives infructueuses faites par L. M. Dennis et K. M. Tressler ([6]) pour unir le carbone au germanium.

J'ai également tenté de réaliser la combinaison du germanium et du bore, par exemple en électrolysant un bain de composition :



$$(2B_2O_3, Li_2O) + \frac{1}{10}GeO_2 + LiF$$

à 1050° C ($I = 20$ A, $U = 3$ V, durée 60 mn). On recueille à côté de globules de germanium, un résidu noir de bore amorphe, mais il n'apparaît aucune combinaison du bore avec le germanium ; le bore et le germanium obtenus à l'état naissant à 1050° C ne s'unissent donc pas dans ces conditions malgré leur grande réactivité.

(*) Séance du 30 avril 1956.

([1]) Mme M.-J. Barbier-Andrieux, *Thèse*, Grenoble, Masson, 1955.
([2]) H. Stöhr et W. Klemm, *Z. anorg. Chem.*, **241**, 1939, p. 305-324.
([3]) E.-R. Johnson et S. M. Christian, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 560-561.
([4]) J.-L. Andrieux et Mme M. J. Barbier-Andrieux, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2104.
([5]) *Z. anorg. Chem.*, **244**, 1940, p. 205.
([6]) L. M. Dennis, K. M. Tressler et F. E. Hance, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1923, p. 2033.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode de réplique pour la micrographie optique et ses applications aux examens non destructifs.* Note de MM. **André van Effenterre, Pierre-A. Jacquet** et **Edmond Mencarelli**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un vernis colle, couramment utilisé en aéronautique, donne des répliques de haute fidélité pour les observations macro et micrographiques, en transmission et en réflexion, des surfaces métalliques dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs décimètres carrés. Associé ou non à un polissage électrolytique local la méthode résout le problème des examens métallographiques superficiels non destructifs.

Les répliques positives ou négatives utilisées en micrographie électronique ne sont guère appliquées en micrographie optique, car l'observation de la surface elle-même est beaucoup plus simple. Il existe cependant des cas où une telle technique serait souhaitable, ainsi pour l'examen sur échantillon très volumineux, ou sur des portions inaccessibles au microscope, et en général pour toutes les observations de caractère non destructif sur des pièces de forme et de taille quelconques.

Pour répondre à ce but une réplique doit non seulement reproduire très fidèlement tous les détails du microprofil, mais elle doit aussi mettre en œuvre une technique simple, applicable à de grandes superficies, ce qui exclue *a priori* les procédés mis au point pour le microscope électronique, qui exigent par ailleurs beaucoup de précautions.

Des essais avec une variété de produits plastiques nous ont conduit à utiliser l'enduit colle à base de nitrocellulose, de plastifiants et de solvants, d'emploi courant en aéronautique pour le collage des toiles. La méthode finalement adoptée ([1]) se résume comme suit :

Le liquide, dont la viscosité est éventuellement modifiée par évaporation partielle ou addition de solvants, est versé sur la surface inclinée de façon à ce que l'étalement soit aussi régulier que possible sous une épaisseur d'environ 0,1-0,2 mm. Après complet séchage à l'air libre, en position également inclinée, la pellicule est décollée sur l'un de ses bords avec l'aiguille lancéolée, puis tirée d'un mouvement régulier. Sa face externe est appliquée sur une plaque de verre préalablement enduite de gélatine glycérinée liquéfiée au bain-marie. Le collage sans interposition de bulles d'air est obtenu en roulant une baguette de verre sur la face libre portant l'empreinte négative du spécimen. Cette face est frottée sous l'eau courante avec un tampon de coton, rincée à l'eau distillée et séchée dans un courant d'air froid filtré, ou mieux sur du papier filtre.

L'observation peut se faire par transmission (pratique intéressante pour les laboratoires et ateliers ne disposant que d'un microscope ordinaire) et par réflexion. Dans le premier cas les contrastes sont améliorés par un

ombrage à l'encre de Chine ou à la nigrosine, selon la technique classique en microbiologie. Pour l'examen par réflexion sous les faibles grossissements, un bon effet de contraste est obtenu en plaçant un miroir plan au-dessus de la plaque de verre support, à une distance et sous une orientation convenablement réglées. Cet artifice diminuant la netteté des détails n'est pas à conseiller avec les grossissements dépassant 100 diamètres. En revanche, aux grossissements plus élevés, le contraste interférentiel de Nomarski améliore beaucoup la qualité de l'image.

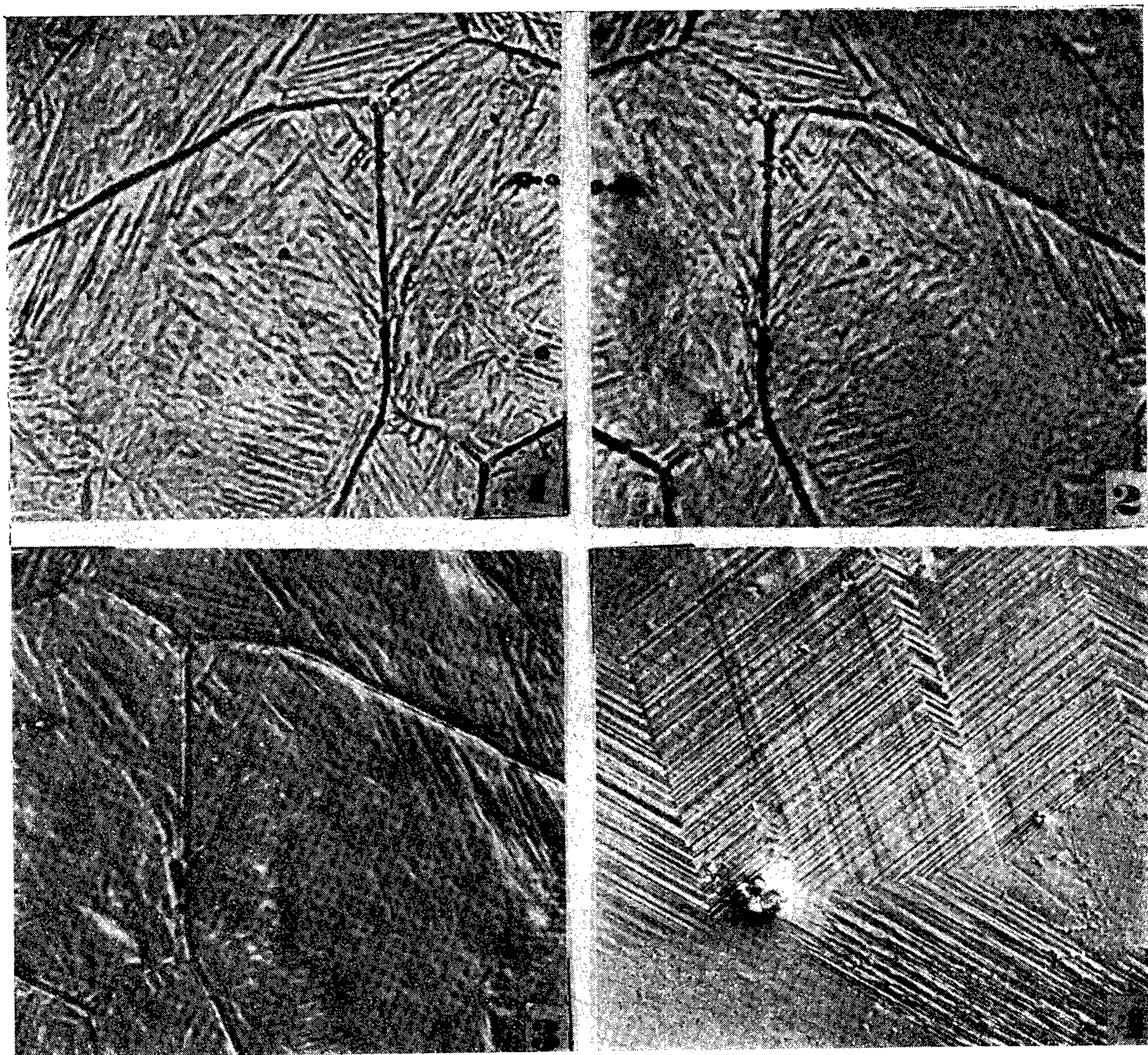


Fig. 1. — Acier à 0,15 % C trempé. Attaque méthode Beaujard-Béchet. Examen en lumière normale de la surface du spécimen (G = 1000).

Fig. 2. — Champ de la figure 1 sur la réplique. Examen par réflexion en lumière normale (G = 1000).

Fig. 3. — Champ de la figure 2. Examen par réflexion en contraste interférentiel à deux ondes polarisées (G = 1000).

Fig. 4. — Marque de déformation plastique sur la surface d'une éprouvette de laiton α fatiguée en flexion plane alternée. Examen de la réplique par réflexion en contraste interférentiel à deux ondes polarisées (G = 1000).

Des répliques de haute fidélité sont obtenues quelles que soient les caractéristiques du microprofil (*fig.* 1 à 4). Des artefacts formés de fines stries parallèles, constatés parfois avec certains états de surfaces, peuvent être évités en réduisant au minimum l'épaisseur de la pellicule (vernis de moindre viscosité, séchage lent en position verticale) et en effectuant son décollement au contact de l'eau additionnée d'un agent mouillant.

La méthode proposée résout en particulier le problème des examens non destructifs sur des spécimens pouvant atteindre plusieurs décimètres carrés, à condition que leur surface soit à peu près plane ou développable. Selon le but recherché, la réplique est prise sur l'état brut (*fig.* 5 montrant un aspect impossible à photographier sur la pièce), ou après un polissage électrolytique local (*fig.* 6) réalisé à l'aide d'une cellule portative très simple (cathode perforée entourée de laine de verre imbibée d'électrolyte de composition convenable) appliquée à l'endroit désiré.

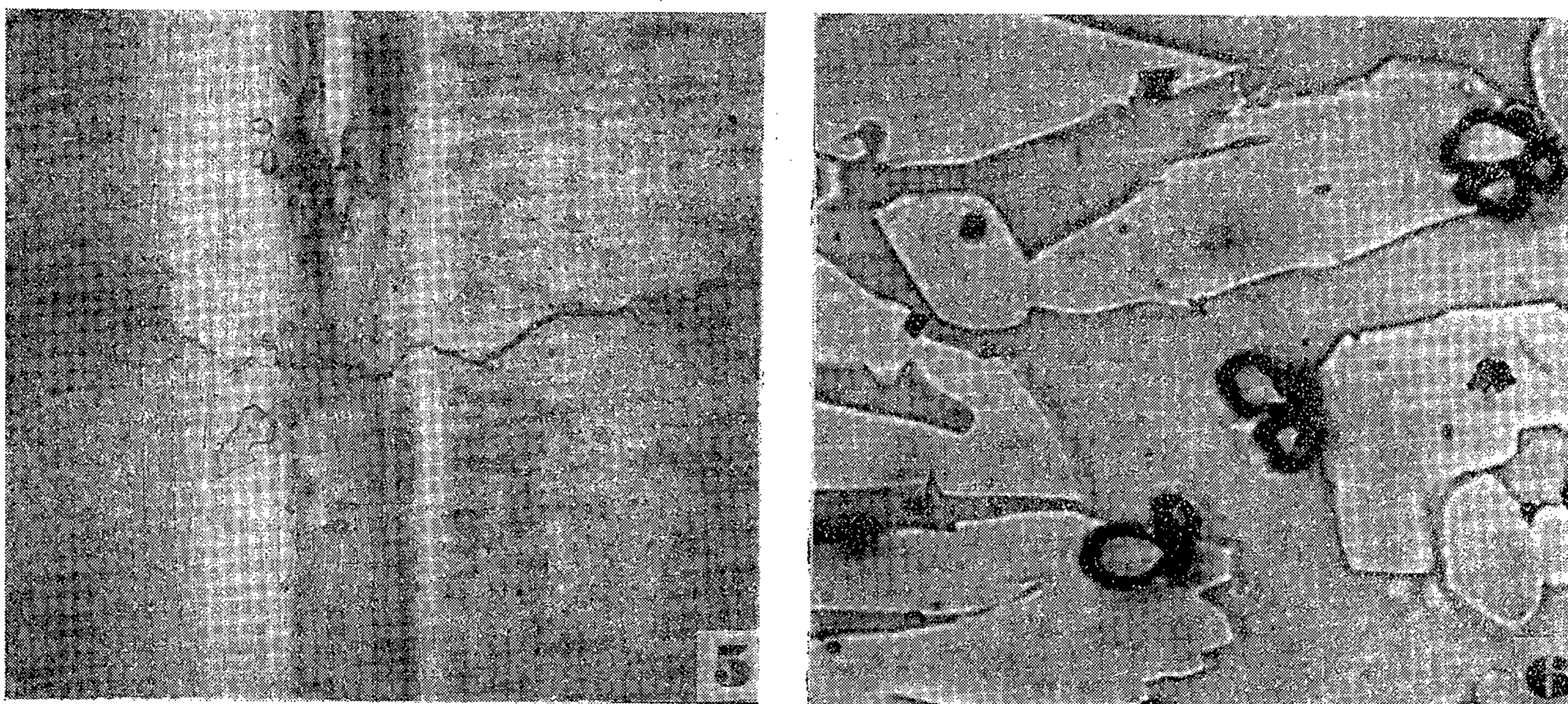


Fig. 5. — Fissure développée sur l'intrados (à droite), le bord de fuite (bande verticale au centre) et l'extrados (à gauche) d'une aube de turboréacteur, en alliage type 80/20 modifié, après fonctionnement. Examen de la réplique par réflexion. En haut, cassure de la pellicule sur le bord de fuite de très faible rayon de courbure (G = 13).

Fig. 6. — Portion polie électrolytiquement sur une aile d'hélice marine (laiton $\alpha-\beta$ avec Al et Fe). Examen de l'empreinte par transmission, après ombrage à la nigrosine (G = 400).

Entre autres applications, nous citerons l'étude de l'évolution d'un état de surface ou d'une microstructure sur éprouvette ou pièce soumise à la corrosion, à l'usure, à la fatigue, au fluage ou à des conditions de service plus ou moins complexes. On peut penser que la méthode, qui s'applique d'ailleurs aussi aux verres, aux charbons et à certains produits biologiques, simplifierait l'examen des matériaux fortement radio-actifs.

(1) Demande de brevet français n° 712.755, au nom de l'État Français, représenté par le Service technique des Constructions et Armes navales.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de* N-*aryl*-β-*naphtisatines*.

Note (*) de M. **André Martinet**, présentée par M. Marcel Delépine.

On obtient facilement les N-aryl-β-naphtisatines à partir des esters dioxindol-β-carboniques correspondants par saponification, décarboxylation, oxydation et lactamisation. Les esters dioxindols s'obtiennent eux-mêmes par condensation d'aryl-β-naphtylamines avec le propanone-dioate d'éthyle en milieu acétique chaud.

Certaines amines primaires et secondaires se condensent avec le propanone-dioate d'éthyle, plus communément appelé ester mésoxalique, pour donner des esters dioxindol-β-carboniques. Ceux-ci, en milieu alcalin, se saponifient en donnant les sels des acides correspondants, qui se décarboxylent en dioxindol. Si l'opération a lieu à l'air, le dioxindol est directement converti en isatate alcalin, qu'il suffit d'aciduler pour obtenir l'acide isatique, immédiatement lactamisable en isatine (1).

Cette méthode est la méthode de choix pour préparer les β-naphtisatines. Nous avons donc pensé l'appliquer pour obtenir des N-aryl-β-naphtisatines encore inconnues.

Si l'on chauffe dans l'acide acétique cristallisable des quantités équimoléculaires d'ester mésoxalique et d'une N-aryl-β-naphtylamine durant une ou deux heures et à reflux, on obtient une liqueur brun rougeâtre qui se prend en masse par refroidissement. En recristallisant le produit brut dans l'alcool, on obtient le N-aryl benzo-4.5 dioxindol carbonate d'éthyle-3 correspondant.

On a pu ainsi obtenir les esters dioxindol-carboniques suivants :

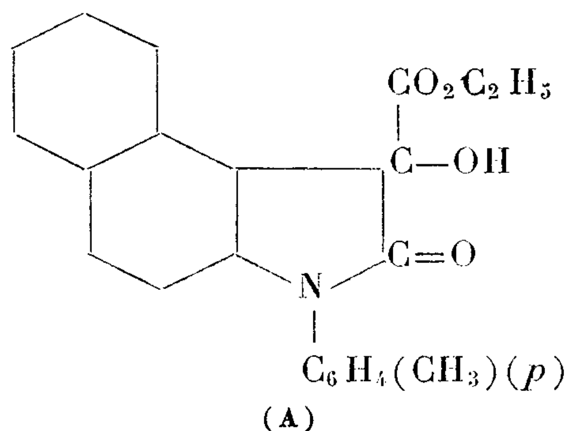
N-*p*-tolylbenzo-4.5 dioxindol carbonate d'éthyle-3 (A), poudre cristalline blanche : F 177°;

N-*m*-tolylbenzo-4.5 dioxindol carbonate d'éthyle-3, poudre cristalline blanche : F 131°;

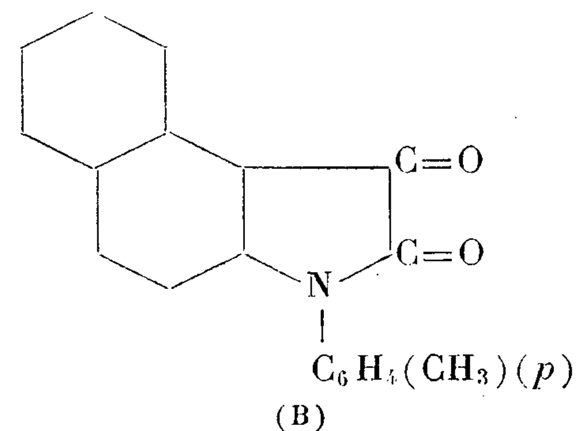
N-*o*-tolylbenzo-4.5 dioxindol carbonate d'éthyle-3, poudre cristalline blanche : F 142°;

N-*m*-xylylbenzo-4.5 dioxindol carbonate d'éthyle-3, poudre cristalline blanche : F 110°.

Ces quatre esters dioxindol-carboniques se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution violette devenant très rapidement bleue.



(A)



(B)

Le N-*p*-xylylbenzo-4.5 dioxindol carbonate d'éthyle-3 n'a pu être cristallisé. On l'obtient sous forme d'une huile rougeâtre.

Pour passer de ces corps aux naphtisatines correspondantes, on les chauffe avec une solution de soude à 2 % en agitant à l'air; la solution noircit, puis devient limpide et jaune. Dès cet instant, on refroidit rapidement. On précipite alors la naphtisatine par l'acide chlorhydrique, sous forme d'un précipité brun rouge.

On parfait la lactamisation en chauffant au bain-marie; la masse s'agglomère. On décante et on recristallise dans l'alcool. Les naphtisatines suivantes ont été ainsi obtenues :

N-*p*-tolylbenzo-4.5 isatine (B), aiguilles rouge grenat : F 224°,5 ;

N-*m*-tolylbenzo-4.5 isatine, très fines aiguilles rouges, groupées en pelotes: F 182-183° ;

N-*o*-tolylbenzo-4.5 isatine, feuillets rouges, mordorés en surface : F 199° ;

N-*m*-xylylbenzo-4.5 isatine, fines aiguilles rouges : F 188°,5 ;

N-*p*-xylylbenzo-4.5 isatine, petits feuillets rouges; ressemble au dérivé *o*-tolyl : F 215-217°.

Les N-aryl-β-naphtisatines qui viennent d'être décrites donnent avec l'acide sulfurique concentré une solution rouge brun. Elles présentent d'autre part la réaction d'indophénine. Cette dernière s'obtient en ajoutant à une solution de naphtisatine dans l'acide sulfurique concentré quelques gouttes d'une solution benzénique de thiophène à 5 %. Au bout de une à deux heures, la solution devient d'un beau bleu.

E. Cerutti (2) avait déjà montré que, contrairement à ce qui avait été précédemment indiqué, la β-naphtisatine et ses dérivés donnaient la réaction d'indophénine.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) J. Martinet, *Ann. Chim.*, (9), 11, 1919, p. 15.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2540.

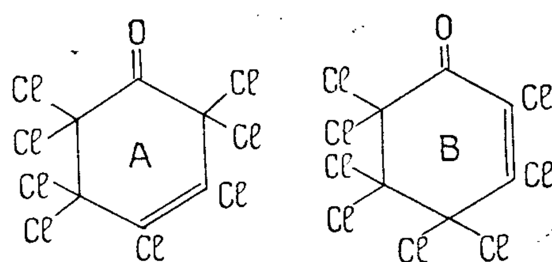
CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution chimique et isomérisation des octochlorocyclohexénones*. Note (*) de MM. **Léon Denivelle** et **Roland Fort**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude des spectres moléculaires des octochlorocyclohexénones γ et δ que nous avons décrites précédemment (1), nous a permis d'établir leur constitution respective d'octochloro-2.3.4.4.5.5.6.6 cyclohexène-2 one-1 et d'octochloro-2.2.3.4.5.5.6.6 cyclohexène-3 one-1. Nous avons réussi à isomériser le composé δ triclinique, en composé γ monoclinique.

La chloruration prolongée du pentachlorophénol en solution dans l'acide acétique, conduit principalement à une octochlorocyclohexénone triclinique, fondant à 105-106°, que nous avons appelée provisoirement δ (1). La chloruration du même phénol, sans solvant, mais en présence de pentachlorure

d'antimoine, conduit à un mélange ([1]) de cette « octochlorocyclohexénone δ » et de son isomère γ, monoclinique, fondant à 85°, déjà isolé en très petites quantités par E. Barral ([2]) au cours de chlorurations analogues. Nous avons précisé dans une précédente communication, les caractères cristallographiques des deux isomères ([1]).

L'analyse élémentaire de ces deux composés, dont les poids moléculaires trouvés sont voisins de 372, a montré que leur formule globale est bien C_6OCl_8, et en particulier que leurs molécules ne renferment pas d'hydrogène. Ils possèdent une structure cyclique hexacarbonée, puisqu'ils régénèrent le pentachlorophénol de départ, par réduction. Ce sont des octochlorocyclohexénones pour lesquelles on ne peut prévoir que deux formules (A) et (B), différant entre elles par la position de la liaison éthylénique par rapport au groupement cétonique :

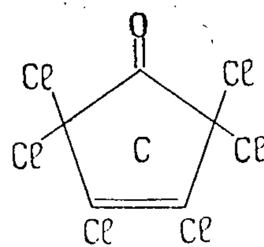


Les spectres d'absorption de ces deux octochlorocyclohexénones présentent les caractéristiques suivantes :

— *dans l'infrarouge* (en solution tétrachlorocarbonique) :
isomère γ (F 85°), ν(C=O) à 1745 cm⁻¹ (5,73 μ) et ν(C=C) à 1580 cm⁻¹ (6,33 μ);
isomère δ (F 106°), ν(C=O) à 1779 cm⁻¹ (5,62 μ) et ν(C=C) à 1592 cm⁻¹ (6,28 μ);
les bandes d'absorption de l'isomère γ sont plus intenses que celles de l'isomère δ, pour des concentrations voisines.

— *dans l'ultraviolet* (en solution cyclohexanique) :
isomère γ (F 85°), λ_{max} 267-268 mμ (E ∼ 10 500);
isomère δ (F 106°), λ_{max} 235-237 mμ (E ∼ 9 000).

Or, en nous rapportant à des travaux antérieurs ([3]), ([4]), ([5]) sur la constitution d'hexachlorocyclopenténones isomères (C) et (D), dont la structure ne diffère également que par la position de la liaison éthylénique par rapport à la fonction carbonyle, nous trouvons les caractéristiques suivantes :

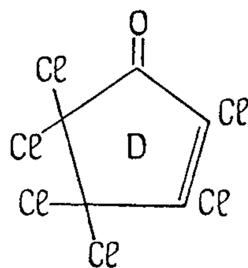


F 88° ([5]).

Raman : ν(C=O) à 1808 cm⁻¹; ν(C=C) à 1600 cm⁻¹ ([3]), ([4]).

Infrarouge : ν(C=O) à 5,63 μ; ν(C=C) à 6,33 μ ([5]).

Ultraviolet : λ_{max} 223 mμ (E ∼ 10 000) ([5]).



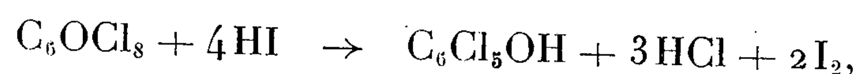
F 28° (5).
Raman : ν(C=O) à 1772 cm^{-1}; ν(C=C) à 1590 cm^{-1} (3) (4).
Infrarouge : ν(C=O) à 5,75 μ; ν(C=C) à 6,39 μ (5).
Ultraviolet : λ_{max} 259 mμ (E $\sim$ 10 000) (5).

On constate des analogies frappantes, d'une part entre les caractéristiques de l'octochlorocyclohexénone δ et du composé (C), et d'autre part entre celles de l'octochlorocyclohexénone γ et du composé (D). En effet, en infrarouge, les fréquences de vibration des liaisons C=O et C=C sont plus basses dans les composés γ et D, que dans les composés δ et C, ce qui correspond à une conjugaison des fonctions C=C et C=O dans l'octochlorocyclohexénone γ comme dans (D); cette déduction est confirmée par le fait que la longueur d'onde de la bande d'absorption primaire du composé γ dans l'ultraviolet, est plus élevée ($\Delta\lambda = 30$ mμ) que celle de l'isomère δ.

Nous en concluons que l'isomère δ triclinique (F 106°) est l'octochloro-2.2.3.4.5.5.6.6 cyclohexène-3 one-1 (formule A) (7), tandis que l'isomère γ monoclinique (F 85°) est l'octochloro-2.3.4.4.5.5.6.6 cyclohexène-2 one-1 (formule B). C'est donc par erreur, que la structure conjuguée (B) a été proposée récemment (6) pour une octochlorocyclohexénone de point de fusion élevé (F 103-104°), préparée par chloruration du pentachlorophénol en milieu acétique.

De même qu'il est possible de transposer par chauffage prolongé le composé (C) en composé (D), (3), nous avons réussi à transformer l'octochlorocyclohexénone δ en son isomère γ, par chauffage de solutions tétrachlorocarboniques de δ, en présence de chlorure d'aluminium anhydre; la structure conjuguée est donc la plus stable dans chaque groupe d'isomères. On remarquera que l'isomère conjugué a, dans les deux cas, le point de fusion le plus bas. Il est désormais facile, en utilisant ce procédé, de préparer des quantités importantes d'octochlorocyclohexénone γ (2).

Nous avons constaté que les réactivités chimiques des octochlorocyclohexénones δ et γ sont différentes; c'est ainsi que les solutions acidifiées d'iodure de potassium, réduisent quantitativement à froid l'isomère δ en pentachlorophénol, avec libération de quatre atomes d'iode :



$$C_6OCl_8 + 4HI \rightarrow C_6Cl_5OH + 3HCl + 2I_2,$$

alors que la réduction de l'isomère γ dans les mêmes conditions, est très incomplète. La réactivité de l'isomère δ est due à la plus grande mobilité des

deux paires d'atomes de chlore situés en α du groupe C=O, ce qui apporte une confirmation nouvelle de la structure (A) pour ce composé.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) L. Denivelle, R. Fort, B. Rerat et C. Rerat, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1956.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, **13**, 1895, p. 490 et *Thèse de doctorat*, Paris, 1895.

(3) H. van Brederode, H. Gerding et H. J. Prins, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **65**, 1946, p. 174 à 183 et **68**, 1949, p. 384.

(4) H. Gerding, *Colloque international de spectroscopie moléculaire* (publication C.N.R.S., Paris, 1947, p. 123).

(5) McBee, D. K. Smith et H. E. Ungnade, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 559.

(6) C. J. Pennino, *J. Org. Chem.*, **20**, 1955, p. 530-535 et Brevet U. S. P., n° **2.657.126** de B. F. Goodrich et Cie du 27 octobre 1953.

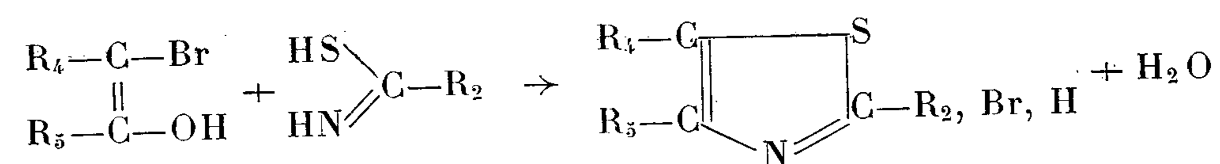
(7) La valeur anormalement élevée, pour la bande d'absorption primaire due à une liaison éthylénique isolée, observée chez ce composé à 235 mμ, s'explique par l'effet bathochrome d'environ 50 mμ, dû aux huit atomes de chlore.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans la série du thiazole*. Note de MM. **Jacques Metzger** et **Jean Béraud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Sept nouveaux dérivés du thiazole sont décrits. On précise leurs modes de synthèse et leurs propriétés fondamentales.

Poursuivant l'étude des dérivés organométalliques du thiazole [1], nous avons été amenés à préparer de nombreux dérivés de cet hétérocycle, parmi lesquels plusieurs n'étaient pas encore connus. Nous décrivons ces derniers en précisant leurs modes de synthèse et leurs propriétés fondamentales. (Numérotage du cycle thiazolique : N = 1 ; S = 3.)

La fermeture du cycle thiazolique résulte de la condensation d'une cétone α bromée et d'un thioamide ou de la thiourée. Le thioamide est préparé *in situ* par action de pentasulfure de phosphore sur l'amide correspondant. Dans ce dernier cas nous améliorons le rendement et évitons la formation de résines en effectuant la condensation au sein d'un solvant anhydre (benzène ou dioxanne) [2]. Dans le cas de la thiourée nous employons l'eau ou l'éthanol. Le schéma réactionnel peut s'écrire (avec la forme énolique de la cétone) :



Dans le tableau I nous groupons les résultats de ces synthèses. Les rendements, rapportés aux cétones bromées, sont habituellement de 70 %.

TABLEAU I.

Thiazole préparé.						
R_2.	R_4.	R_5.	Cétone halogénée.	Amide.	Solvant.	Rendement (%) ([a]).
nC_3H_7	H	CH_3	Bromo-1 propanone	Butanamide	Benzène	69
H	CH_3	C_2H_5	Bromo-2 pentanone-3	Méthanamide	Dioxanne	69
NH_2	CH_3	C_2H_5		Thiourée	Alcool	85
CH_3	CH_3	C_2H_5		Éthanamide	Benzène	76
H	iC_3H_7	CH_3	Bromo-3 méthyl-4 pentanone-2	Méthanamide	Dioxanne	(51) ([b])
NH_2	iC_3H_7	CH_3		Thiourée	Alcool	97
CH_3	iC_3H_7	CH_3		Éthanamide	Benzène	(15) ([b])

([a]) Les rendements sont calculés par rapport à la cétone bromée.

([b]) Ces rendements sont donnés sous réserve, la qualité médiocre du pentasulfure de phosphore utilisé pour les synthèses correspondantes étant vraisemblablement responsable de leur valeur anormalement faible.

Tous les alcoyl-thiazoles ainsi préparés sont des liquides incolores, réfringents, d'odeur caractéristique, peu solubles dans l'eau, mais hygroscopiques. On les rend parfaitement anhydres par chauffage à reflux sur hydrure de calcium puis distillation sous pression réduite, sans ébullition, et en présence d'hydrure de calcium. Conservés sous vide en ampoules scellées ils demeurent incolores. Les bases aminées sont des solides légèrement colorés.

Le tableau II résume les principales propriétés des sept nouveaux dérivés préparés.

TABLEAU II.

Thiazole préparé.						Fusion de	
R_2.	R_4.	R_5.	$É_{760}$ corr. (°C).	F corr. (°C).	n^{D}_{25}.	picrate (°C).	der. acétylé. (°C).
nC_3H_7	H	CH_3	185	–	1,4980	–	–
H	CH_3	C_2H_5	174	–	1,5105	122	–
NH_2	CH_3	C_2H_5	–	70	–	219	173-174
CH_3	CH_3	C_2H_5	185	–	1,5032	113	–
H	iC_3H_7	CH_3	187-188	–	1,5012	160	–
NH_2	iC_3H_7	CH_3	–	67-68	–	203-204	135
CH_3	iC_3H_7	CH_3	196-197	–	1,4927	115-116	–

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Cétones :* Nous préparons la pentanone-3 par décarboxylation d'acide propionique à 400° C sur catalyseur d'oxyde manganeux déposé sur pierre ponce ([3]). La cétone formée est décantée, séchée sur CO_3K_2 anhydre puis fractionnée dans une colonne de 15-20 plateaux. Le rendement en cétone brute est voisin de 80 % ; en cétone pure (passant sous 1°) il est voisin de 67 %. Pour obtenir ce rendement nous réglons le débit d'acide à environ une goutte toutes les 5 s. La pentanone-3 ainsi préparée passe à 101-102° sous 752 mm [$É_{760}$ 101-103 d'après ([3])].

L'acétone et la méthyl-4 pentanone-2 employées étaient les produits purs du commerce.

Cétones α bromées. — Nous bromons les cétones en solution aqueuse en présence de chlorate de potassium, selon la technique de Catch et coll. ([4]). Les cétones bromées pures sont conservées à l'abri de la lumière sur MgO.

Bromo-2 pentanone-3. — La température du milieu réactionnel est maintenue à 50-55° pendant toute la durée de la bromuration. Partant de 10 moles de cétone et de 5 moles de brome nous obtenons 1193 g de cétone bromée brute, soit un rendement de 77 % par rapport à la cétone mise en œuvre. Un fractionnement sous pression réduite permet d'isoler la bromo-2 pentanone-3 pure comme un liquide incolore, lacrymogène, passant à 88-90° sous 86 mm. Le rendement en bromo-2 pentanone-3 pure est d'environ 55 %.

Bromo-3 méthyl-4 pentanone-2. — Préparée par une technique analogue, à partir de la méthyl-4 pentanone-2. Liquide légèrement coloré en jaune, passant à 100-102° sous 86 mm. Rdt brut 87 %. Rdt pur 60 %.

Ces deux cétones α bromées semblent n'avoir pas encore été décrites.

Cyclisations. — *Méthyl-4 éthyl-5 thiazole.* — Dans un ballon muni d'une agitation, d'un reflux et d'une ampoule à brome on met en suspension 152 g (0,32 mole) de P_2S_5 finement pulvérisé, dans 400 cm³ de dioxanne purifié et anhydre. On ajoute rapidement 148 g (1,47 mole) de formamide et l'on chauffe à reflux du solvant. On ajoute alors 371 g (1 mole) de bromo-2 pentanone-3 en réglant le débit pour qu'un reflux tranquille soit maintenu (durée 1 h 30 mn). On porte ensuite 1 h à reflux la solution qui se colore. On hydrolyse par addition d'une solution de 50 cm³ d'acide chlorhydrique dans 300 cm³ d'eau, chauffe encore 1 h à reflux, entraîne le dioxanne à la vapeur d'eau, neutralise à la soude et entraîne le thiazole à la vapeur d'eau. Après extraction à l'éther on sèche sur CO_3K_2 anhydre et distille. Produit brut : 196 g passant à 173-174° sous 755 mm; soit un rendement de 69 % par rapport à la cétone bromée employée. Le méthyl-4 éthyl-5 thiazole obtenu est mis à refluer sur de la soude solide, puis sur des copeaux de cuivre et enfin sur hydrure de calcium. Les autres thiazoles décrits ont été préparés dans des circonstances tout à fait analogues.

(1) J. Metzger, *Thèse Sciences*, Nancy, 1948; J. Metzger et B. Koether, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 702 et 708.

(2) *Cf.* R. P. Kurkjy et E. V. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5778.

(3) D. M. Cowan, G. H. Jeffrey et A. Vogel, *J. Chem. Soc. London*, 1940, p. 171.

(4) J. R. Catch, D. F. Elliott, D. H. Hey et E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc. London*, 1948, p. 272.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrocarbures indénofluoréniques orthoquinoïdes. Leur autoxydation en milieu acide.* Note (*) de M. **André Le Berre**, présentée par M. Charles Dufraisse.

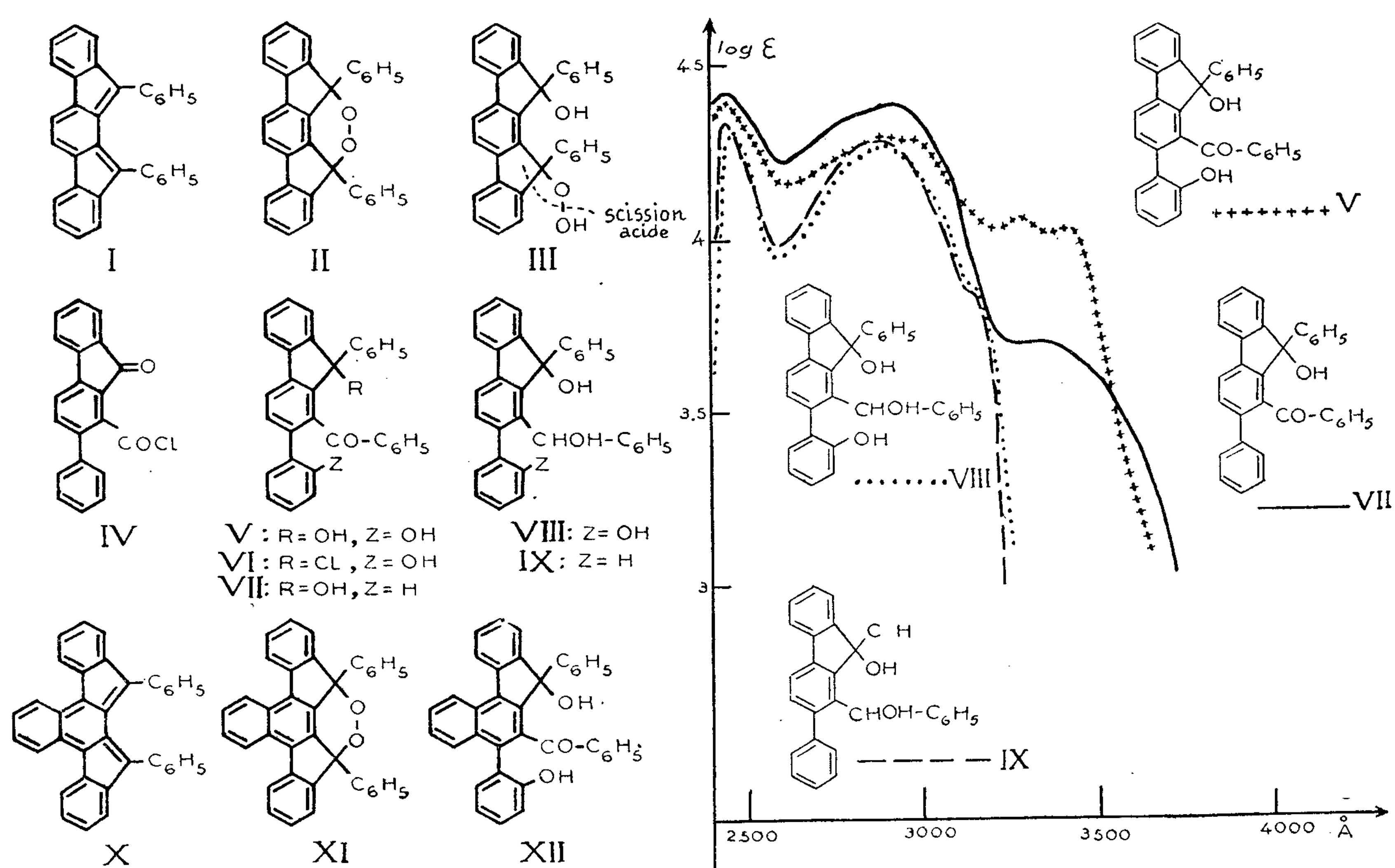
L'autoxydation en milieu acide faible du diphényl-11.12 indéno [2, 1-*a*] fluorène conduit au benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène, pouvant résulter de l'hydrolyse, suivie d'un réarrangement, d'un peroxyde cyclique instable intermédiaire. Une réaction analogue se produit avec le diphényl-13.14 benzo [*c*] indéno [2, 1-*a*] fluorène.

L'étude de l'autoxydation en milieu neutre du diphényl-11.12 indéno [2, 1-*a*] fluorène, I, et de son benzologue, X, avait conduit à admettre la formation des peroxydes cycliques II et XI, par réaction non photochimique de l'oxygène sur l'enchaînement diènique conjugué de ces deux hydrocarbures (1); toutefois ces peroxydes cycliques, trop instables pour être isolés, n'avaient pu être caractérisés que par leurs produits de réduction. L'autoxydation en milieu acide fournit d'autres dérivés de ces peroxydes dont il va être question maintenant.

La réaction de l'oxygène sur le diphénylindénofluorène, I, en solution benzénique faiblement acide (acide acétique), s'effectue en apparence de la même manière que lorsqu'elle est conduite en milieu benzénique neutre (1), c'est-à-dire que l'on constate que la quantité d'oxygène absorbée (1 mole par mole de produit) et la vitesse de la réaction sont les mêmes. Cependant, en fait, on isole, dans l'opération effectuée en milieu acide, un produit différent dont la structure a été déterminée par l'étude des propriétés chimiques et spectrales. Ce corps, $C_{32}H_{22}O_3$, bâtonnets prismatiques incolores (xylène) F_{inst} 271°, est considéré comme étant le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène, V.

En effet, il possède deux hydroxyles (hydrogènes mobiles) et la fonction phénol est mise en évidence par la solubilité dans la potasse méthylique, la solution pouvant régénérer le produit par addition d'eau. D'autre part, l'hydroxyle tertiaire peut être substitué par un chlore, au moyen du chlorure de thionyle en présence de carbonate de sodium, et le dérivé chloré obtenu est supposé être le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 chloro-9 fluorène, VI, $C_{32}H_{21}O_2Cl$, prismes incolores (benzène) F_{inst} 282-284°, facilement hydrolysable par simple ébullition dans une solution dioxane-eau. Enfin, la réduction, au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium, conduit au phénylhydroxyméthyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène, VIII, $C_{32}H_{24}O_3$, bâtonnets incolores (éthanol) F_{inst} 205-206°. Il est à remarquer cependant que le composé V ne réagit pas avec des réactifs du carbonyle, tels que le chlorhydrate d'hydrazine ou de phénylhydrazine, ni avec le bromure de phénylmagnésium ou le phényllithium.

L'étude spectrale fournit des arguments plus décisifs en faveur des structures proposées. Le spectre d'absorption ultraviolet du composé d'autoxydation, V, présente deux systèmes de bandes à 2 800-3 000 Å et 3 200-3 500 Å. Il diffère notablement des spectres des divers composés indénofluoréniques déjà décrits([2]) et il présente plutôt des analogies avec les spectres de fluorènes substitués. Les bandes à 3 200-3 500 Å seraient dues au groupement carbonyle car elles disparaissent dans le spectre du composé hydrogéné VIII, qui ne possède plus que le premier système de bandes à 2 800-3 000 Å.



Toutefois les résultats spectraux ne peuvent fournir d'indications valables que si l'on peut les comparer à ceux qui sont obtenus avec des corps à structures très voisines. Pour cela, on a préparé le benzoyl-1 diphényl-2.9 hydroxy-9 fluorène, VII, $C_{32}H_{22}O_2$, prismes incolores (acétate d'éthyle) F_{inst} 239°, par action du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure d'acide, IV, $C_{20}H_{11}O_2Cl$, prismes jaunes (benzène) F_{inst} 188-190°, lui-même obtenu à partir de l'acide correspondant, l'acide phényl-2 fluorène-9 carboxylique-1, déjà décrit ([3]). Il est à remarquer que la réaction du bromure de phénylmagnésium avec le chlorure d'acide IV s'arrête au dérivé benzoylé VII. Avec le phényllithium, même en large excès, on n'obtient qu'un mélange du composé VII et d'un isomère, F_{inst} 203-204°. Le dérivé benzoylé VII fournit par réduction ($AlLiH_4$) le phénylhydroxyméthyl-1 diphényl-2.9 hydroxy-9 fluorène, IX, $C_{32}H_{24}O_2$, feuillets incolores (éthanol) F_{inst} 180-181°.

La comparaison du spectre d'absorption du composé d'autoxydation V et de celui du benzoyl-1 diphényl-2.9 hydroxy-9 fluorène, VII, permet de cons-

tater une analogie marquée, avec toutefois dans le cas de V un notable relèvement de la bande cétonique qui peut être attribué à l'interaction de l'hydroxyle phénolique et de la fonction cétone. Cette différence disparaît dans les courbes d'absorption des composés réduits correspondants, VIII et IX, qui sont pratiquement superposables. Une telle identité révèle des structures très voisines et permet de considérer comme valable la formule V pour le composé résultant de l'autoxydation en milieu acide du diphénylindénofluorène I.

La formation de ce corps par autoxydation s'interprète facilement si on le considère comme un produit de transformation du peroxyde cyclique II. Ce peroxyde en effet, peut conduire par hydrolyse acide à l'hydroperoxyde III, par analogie avec le comportement de l'endoperoxyde de mésodiphénylanthracène ([4]) ou encore avec celui de l'endoperoxyde du phényl-9 méthoxy-10 anthracène ([5]). Mais alors que, dans ces derniers cas, les hydroperoxydes formés peuvent être isolés, le composé III, très instable, se transformerait par une scission acide, analogue à celle constatée pour de nombreux hydroperoxydes ([6]), mais produite ici avec une extrême facilité et sans l'intervention d'un acide plus fort que l'acide acétique.

Le diphényl-13.14 benzo [*c*] indéno [2, 1-*a*] fluorène, X, benzologue de l'hydrocarbure précédent, I, se comporte de façon similaire. Il conduit par autoxydation en présence d'acide acétique à un composé $C_{36}H_{24}O_3$, prismes incolores (xylène) F_{inst} 318-319°, dont le spectre s'apparente à celui du corps V, et auquel nous attribuerons par analogie la structure XII.

L'hypothèse de la formation des peroxydes cycliques instables II et XI permet donc de rendre compte, de façon relativement simple, de l'obtention des corps V et XII par autoxydation en milieu acide des diphénylindénofluorènes I et X.

(*) Séance du 30 avril 1956.

([1]) A. Etienne et A. Le Berre, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1899.

([2]) A. Etienne et A. Le Berre, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1493.

([3]) C. H. Weizmann, E. Bergmann et L. Haskelberg, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

([4]) C. Pinazzi, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1012.

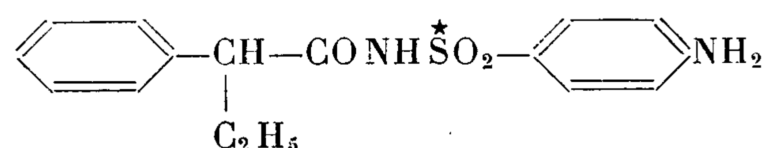
([5]) Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 804.

([6]) A. V. Tobolsky et R. B. Mesrobian, *Organic peroxydes* (Interscience Publishers, Inc., New-York, 1954), p. 117.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfamides stéréoisomériques radioactifs : N_1-phényléthylacétylsulfanilamide dextrogyre et lévogyre avec* ^{35}S. Note de MM. **Bjarne Samdahl** et **Arve Kjelberg**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Poursuivant nos recherches sur des sulfamides stéréoisomériques, nous avons préparé le N_1-phénylacéthylsulfanilamide radioactif. Nous donnons la préparation et les propriétés des formes dextrogyre et lévogyre ainsi que la radioactivité de ces composés.

L'un de nous a préparé et fait essayer biologiquement quelques sulfamides stéréoisomériques ([1]). Les essais bactériologiques, effectués par M. F. Boyer à l'Institut Pasteur à Paris, ont montré une différence nette entre les isomères optiques du N_1-phényléthylacétylsulfanilamide :



C'est pour cette raison que nous avons décidé de préparer ces mêmes corps avec du soufre marqué (^{35}S) pour essayer de confirmer les résultats déjà obtenus et avoir un guide éventuel pour la poursuite de nos recherches sur les sulfamides.

Partant de l'acétanilide, de l'acide sulfurique radioactif et, comme entraîneur, de l'acide sulfurique concentré, nous avons réalisé la synthèse des produits cherchés.

L'acide sulfurique radioactif, provenant de l' « Institut for Atomenergi » Kjeller, Norvège, présentait le 21 mars 1956 une activité de 1,8 mc/ml. Toutes les mesures d'activité que nous donnerons furent calculées à cette date. Cet acide radioactif contient aussi, mis à part ^{35}S, de l'acide chlorhydrique, environ 5 % de chlorure de potassium, et un peu d'un autre corps radioactif, vraisemblablement du ^{32}P, en quantité correspondant à 0,2 % de l'activité du ^{35}S.

Pour l'estimation des sulfamides, nous avons évaporé à sec, sur une lame de polyéthène, 25 λ des solutions aqueuses, en quantité telle que nous avons eu comme résidu à mesurer, 4,5 à 7,3 μg de substance. Les mesures ont été faites avec un compteur fenêtre 1,9 mg/cm², distances équivalentes à 4,44 mg/cm² et 6,37 mg/cm² d'air.

Pour préparer les sulfamides, nous avons évaporé à sec 10 ml de l'acide radioactif, puis ajouté au résidu un mélange de 1,15 ml d'acide sulfurique concentré, 4 ml d'anhydride acétique et enfin 2,0 g d'acétanilide. L'acide acétylsulfanilique, obtenu avec un rendement presque théorique, a été transformé en acétylsulfanilamide à l'aide de PCl_5 et de NH_3, suivant les méthodes usuelles ([2]). Rdt 2,1 g d'acétylsulfanilamide; F 213-215° corr.; activité : 3,7 mc/g.

Les acétylsulfamides, dextrogyre et lévogyre, ont été préparés par action des chlorures d'acide phényléthylacétique correspondant suivie d'hydrolyse, dans l'alcool à 95°, avec de l'acide chlorhydrique ($d = 1,18$), dans des conditions bien déterminées; le *d*-N_1-phényléthylacétylsulfanilamide fond entre 190-200° avec décomposition : mélangé avec le même corps non radioactif, il fond entre 199-205° $[\alpha]_D^{22} + 91°,0$ (acétone) $c = 0,6166$. Activité : 2,5 mc/g. Pour le *d*-N_1-phényléthylacétylsulfanilamide : F. 190-200°, F du mélange : 194-205° $[\alpha]_D^{22} - 90°,0$ (acétone) $c = 0,7333$. Activité : 2,4 mc/g.

Les corps correspondants non radioactifs se décomposent vers 190°. F_{inst} 195-198°; $[\alpha]_D^{19}$ + et — 120°,5 (acétone) $c = 2,400$ et 3.000.

Nous n'avons pas encore fait recristalliser les composés radioactifs car il faut le faire immédiatement avant les essais biologiques. En outre, ces corps radioactifs seront mélangés avec les composés non radioactifs en proportions telles que leur activité sera, autant que possible la même dans chaque essai.

Nous avons préparé, séparément, comme témoin, 0,25 g de sulfanilamide radioactif. F 164,5-165°,5; F du mélange sans changement. Activité : 5,6 mc/g.

Les traces de radioactivité étrangère ont disparu pendant la préparation des produits finaux.

Toutes les eaux mères ont été évaporées à sec pour en récupérer le ^{35}S.

Les essais biologiques sont en cours à l'Institut Pasteur et à l'Institut du Radium à Paris.

(1) B. Samdahl et B. Berg, *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 1949, p. 461 et **18**, 1951, p. 94; B. Samdahl et E. Hoff, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1903.

(2) I. Söll et A. Stutzer, *Ber.*, **42**, 1909, p. 4539; G. Schroeter, *Ber.*, **39**, 1906, p. 1562.

MINÉRALOGIE. — *La météorite d'Isoulane-n-Amahar (Nord-Nord-Est de Fort Polignac, confins Algéro-Fezzanais).* Note de Mme **Élisabeth Jérémine**, MM. **Maurice Lelubre** et **André Sandréa**, présentée par M. Paul Fallot.

Étude d'une météorite pesant 72 kg du type chondrite à olivine, hypersthène et diopside, riche en sulfures métalliques et en ferro-nickel.

Une météorite a été trouvée le 19 mai 1945, lors d'une mission dans les confins algéro-fezzanais, près de la piste automobile qui va de Ouargla à Rhat, entre Ohanet et Fort-Polignac, à 73 km en ligne droite Nord-Nord-Est de ce dernier poste. Les coordonnées du point sont : lat. N 27° 7′ 45″, long. E 8°40′ 21″ (cote 570 sur la feuille « Tadjentourt », N.G.32.XXI de la carte du Sahara au 1/200 000° de l'I. G. N.).

En ce point, la piste automobile venant du Nord, après avoir traversé la large dépression ensablée et coupée de côtes très basses d'Assekhaïfaf, escalade une falaise ayant à peu près une dizaine de mètres, qui constitue le rebord Nord du plateau de calcaire carbonifère d'Isoulane-n-Amahar (qui appartient au plateau de Timezzougin, ou Tin Mazoukin de la carte).

C'est vers le bas de cette montée, sur le côté ouest de la piste que l'on a remarqué le bloc en question.

La météorite, arrivée à Paris en juin 1955, pèse 72 kg, elle a une forme vaguement triédrique à pans coupés; une arête est très arrondie. Elle mesure 50 × 38 × 30 cm. On observe, sur les faces d'une couleur gris-brunâtre, de rares piezoglyptes assez importants, ainsi que des fissures entrecroisées, épaisses de 1 à 2 mm, remplies par des produits de fusion de couleur brun-foncée. On y observe aussi de nombreux pointements et nodules métalliques

saillants. Sur les plans de cassure moins usés par le vent, apparaissent de très nombreux chondres ainsi que de rares nodules blanchâtres constitués par du feldspath.

La densité moyenne, prise sur deux fragments, détachés est égale à 3,44.

Fraction pierreuse. — L'examen microscopique montre la composition habituelle des chondrites : l'olivine prédomine ($2V = 74°$, négatif), les pyroxènes orthorhombique et monoclinique y sont associés. Un feldspath acide occupant surtout des interstices, la merrillite, et, enfin, la partie métallique constituée de NiFe et de FeS auxquelles s'ajoute un peu de magnétite, complètent la composition.

Les chondres sont tellement nombreux que le terme ancien de « sphérolitique » conviendrait. Le plus souvent ils ne sont pas entiers mais fragmentés par des actions mécaniques. Très fréquents sont des chondres péridotiques en barres, soit parallèles entre elles et entourées d'un anneau du même minéral, ayant une orientation optique commune (monosomatiques), soit entrecroisées (polysomatiques), aux formes sensiblement sphériques. La plupart sont constitués d'olivine, parfois en monocristaux, d'autres sont en amas concentrés de plusieurs cristaux automorphes, aux intervalles comblés par le feldspath, le métal ou même de petits grains d'olivine. Exceptionnellement, les chondres péridotiques sont rayonnants à partir d'un centre, les branches sont le plus souvent brisées en petits grains alignés selon une même orientation optique. Le pyroxène monoclinique ne se rencontre qu'associé à l'olivine. L'hypersthène, dominant largement le monoclinique, se présente assez souvent en cristaux automorphes faisant partie d'un chondre porphyrique ; normalement il arbore la forme classique des chondres excentrés, qui ont été certainement très gros à l'origine et dont il ne reste plus, dans certains cas, que des fragments plus ou moins importants.

Une particularité de cette chondrite consiste en la présence de boules de feldspath englobant des microlites d'olivine, de pyroxène monoclinique et de clinohypersthène à macles polysynthétiques (l'angle d'extinction de ce dernier ne dépassant pas 20°). Nous supposons qu'il s'agit d'une recristallisation rapide, successive à la refusion. Les traces de fusion se manifestent aussi, dans le remplissage des veinules d'écrasement, par une substance vitreuse rendue semi-opaque par des poussières métalliques.

Le feldspath est disséminé partout en très petits grains, souvent à proximité des parties métalliques ; il est impossible de le déterminer avec précision. La merrillite est parfaitement uniaxe.

L'analyse confirme la prédominance de l'olivine et de l'hypersthène, la faible teneur en feldspath, ainsi que la présence de la merrillite observés au microscope.

Les petites teneurs en chrome correspondent à de rares cubes submicroscopiques de chromite, inclus dans quelques olivines.

Analyse effectuée par M. Patureau
(Laboratoire d'analyses de roches de C. N. R. S.).

SiO_2	38,70
Al_2O_3	2,15
Fe_2O_3	1,40
FeO	19,20
MnO	0,21
MgO	25,25
CaO	2,00
Na_2O	0,90
K_2O	0,25
TiO_2	0,26
P_2O_5	0,18
Cr_2O_3	0,33
H_2O^+	0,15
H_2O^-	0,05
	91,03
Fe	4,20
Ni	1,37
Co	0
Cu	0
Fe	2,45
S	1,40
	100,45

Calcul normatif.

Feldspaths	10,40
Pyroxènes	16,40
Olivine	60,63
TiO_2FeO	0,61
Magnétite	2,09
Chromite	0,48
Merrillite	0,26

Partie métallique. — Environ 8 % du volume de la météorite sont composés par des minéraux métalliques, à savoir : ferro-nickel, sulfures et magnétite.

Le ferro-nickel, en quantité à peu près égale à celle des sulfures, constitue soit des colonies de quelques cristaux bien individualisés, soit des granules noyés dans la troïlite. Il présente les caractères classiques de la taenite. De tailles très variées, allant de 20 μ à 0,2 mm, les cristaux sont souvent partiellement ceinturés par un mince rebord de troïlite.

Cette dernière, en cristaux plus rares et plus importants, (200 μ-1/2 mm), montre la coloration jaune rosé, la biréflectance, ainsi que les macles d'allure parfois polysynthétique de la pyrrhotine. De plus, on observe, incluses dans des cristaux de troïlite quelques très rares plages (40-70 μ) à la coloration jaune crème, ne montrant pas la teinte rosée de la troïlite; le pouvoir réflecteur est légèrement supérieur à celui de cette dernière, mais la polarisation de réflexion y est à peine sensible; cet ensemble, ainsi que l'analogie d'aspect, caractérisent la pentlandite, dont l'association avec la pyrrhotine est fréquente dans les milieux basiques terrestres.

Enfin le spinelle, en cristaux gris isolés, ne constituant qu'à peine 1/5e du volume de la masse métallique, ne peut être que de la magnétite.

On rencontre aussi la magnétite et le ferro-nickel en veinules filiformes de 1-2 μ d'épaisseur, occupant des craquelures des silicates : il s'agit là probablement des phénomènes de refusion.

Proportions relatives des minéraux métalliques
(*pentlandite normalisée en* FeS; *ferro-nickel en tænite à* 24 % *de* Ni).

Volume total.	Volume relatif calculé (%).	Volume relatif mesuré (%).	Écart relatif (%).
Météorite	100	100	–
Troïlite SFE + pentlandite SFeNi	2,9	3,2	12
Tænite : 24 % Ni, 76 % Fe	2,5	2,7	7
Magnétite Fe_2O_3FeO	1,20	1,4	15
Total métallique	6,6	7,3	12

En conclusion : nous avons affaire à une chondrite classique; la présence de la magnétite y est confirmée par l'analyse, l'apparition de la pentlandite est un fait rare et qui mérite d'être souligné.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Influence de la sous-structure de monocristaux d'aluminium sur la forme des courbes de déformation plastique*, Note [4] de M. **Bernard Jaoul**, présentée par M. Pierre Chevenard.

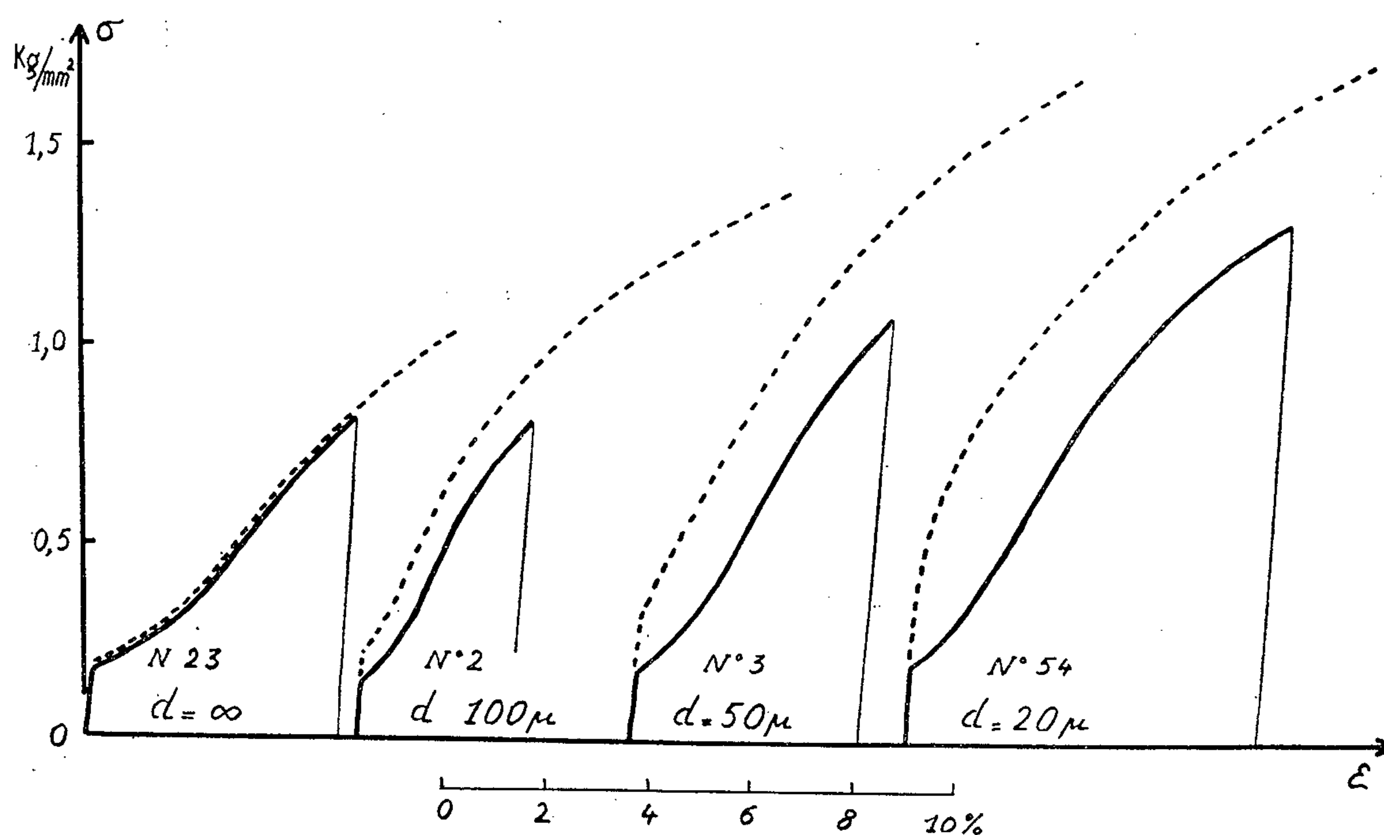
Par traitement thermique après déformation plastique, les monocristaux évoluent différemment selon leur orientation initiale : on obtient, soit une recristallisation réelle, soit une restauration totale, soit une polygonisation. Ces états se traduisent par de nouvelles courbes de déformation qui ont des allures tout à fait différentes et peuvent être considérées comme caractéristiques de la sous-structure.

Après avoir traité thermiquement des monocristaux d'aluminium raffiné déformés de faibles quantités, et étudié aux rayons X la structure obtenue [1], nous les avons de nouveau étirés sur une micromachine Chevenard donnant des courbes permettant une fine observation de leur forme.

Les cristaux qui, d'après les rayons X, avaient recristallisé donnent des courbes de monocristal ou de polycristal à gros grains présentant les caractéristiques habituelles [2], [3].

Le recuit avait fait disparaître complètement l'astérisme dans les cristaux qui s'étaient déformés avec des pliages purs; la nouvelle courbe de traction est identique à la courbe initiale (sur la figure : éprouvette n° 23). Nous avons observé ce phénomène plus facilement sur une éprouvette d'Al-Cu à 0,4 %, le second système ne se développant que pour des allongements plus importants [2]; nous avons fait successivement des écrouissages de 8; 5,5; 4; 2,2 et 0,9 % avec des recuits intermédiaires de 30 mn à 600°; les six courbes obte-

nues (y compris celle qui a suivi le recuit après la déformation de 0,9 %) sont rigoureusement superposables. Les rayons X ayant montré une disparition complète de l'astérisme, on peut donc bien parler d'une *restauration totale des propriétés*.



Courbes de traction du monocristal initial (en traits pleins) et du même cristal écroui puis recuit à 600° (en pointillé).

Les cristaux qui ont subi une polygonisation se comportent différemment selon l'échelle de la sous-structure. Nous avons déjà montré qu'une structure mosaïque à grains de grandes dimensions était sans influence sur la forme des courbes de traction ([2]). Par contre, si la polygonisation devient fine, le premier domaine des courbes de déformation disparaît, ce premier domaine correspondant au mécanisme devant amener la polygonisation ([4]).

Nous avons mesuré sur les diagrammes de rayons X le diamètre approximatif, *d*, des blocs des cristaux polygonisés ([5]). Les courbes 2, 3 et 54 sur la figure correspondent à des éprouvettes à grains de polygonisation plus ou moins gros. Si le diamètre moyen est de l'ordre de 100 μ, il y a un glissement facile marqué et la nouvelle courbe est sensiblement parallèle à celle du cristal initial. Si le diamètre moyen est de l'ordre de 50 μ, l'importance du glissement facile diminue et le début de la courbe est sensiblement rectiligne au lieu d'avoir une concavité tournée vers le haut. Si le diamètre tombe à 20 μ, la nouvelle courbe de traction ne peut plus être décomposée en deux parties et a sa concavité toujours tournée vers le bas; ainsi que nous l'avons déjà vu pour les polycristaux, la courbe peut être représentée par une relation logarithmique ([4]).

Pour ces trois éprouvettes, la désorientation totale mesurée sur la tache de rayons X reste du même ordre (4,6 et 6 degrés); la modification de forme de la courbe est donc liée seulement à la taille des sous-grains et non à la densité des

dislocations formant les sous-joints. Cette désorientation ne pourrait jouer que sur le cisaillement critique τ_0 ; celui-ci est d'ailleurs à peu près le même dans les trois cas et correspond à une augmentation d'environ 75 % par rapport au cristal initial [cette valeur est du même ordre que celle qui a été observée par Washburn sur le Zn ([6])]. Pour tous nos cristaux polygonisés, τ_0 varie de 130 à 160 g/mm^2 alors qu'initialement il variait de 75 à 95 g/mm^2, c'est-à-dire dans les mêmes proportions.

On peut relier ces résultats aux phénomènes suivants : la dimension critique des blocs de polygonisation faisant disparaître le glissement facile est de l'ordre de grandeur des sources de dislocations de Frank-Read qui sont actives au début de la déformation plastique ; celles-ci peuvent alors se trouver bloquées sur les sous-joints. L'augmentation de tension nécessaire pour poursuivre la déformation peut faire naître d'autres systèmes de glissement qui sont responsables de la consolidation croissant au début d'autant plus rapidement que la polygonisation est plus fine. La valeur du cisaillement critique, par contre, est indépendante de la grosseur des blocs et ne serait fonction que de leur désorientation.

L'étude de la forme des courbes de déformation d'un monocristal montre qu'une éprouvette présentant des pliages purs recouvre intégralement ses propriétés initiales par un recuit à 600°; l'astérisme ayant disparu complètement, il y a donc une possibilité de restauration totale des éprouvettes dans lesquelles les glissements secondaires ne se sont pas développés. La forme des courbes permet également de déterminer les cas où l'éprouvette est polygonisée et aussi de caractériser la dimension des blocs formés.

(*) Séance du 30 avril 1956.

([1]) B. Jaoul, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2164.

([2]) B. Jaoul et I. Bricot, *Rev. Métall.*, **52**, n° 8, 1955, p. 659.

([3]) C. Crussard et B. Jaoul, *ibid.*, **47**, n° 8, 1950, p. 590.

([4]) B. Jaoul, *Pub. scient. et tech. Minist. Air*, n° **290**, 1954.

([5]) D'après le diamètre du spot de rayons X sur l'échantillon et le nombre de points formant la tache sur le diagramme.

([6]) J. Washburn, *J. Metals-Trans.*, **7**, n° **5**, 1955, p. 675.

GÉOLOGIE. — *Sur la limite orientale du chevauchement de Gèdre-Gavarnie (Pyrénées françaises)*. Note de M. **Michel Clin**, présentée par M. Charles Jacob.

Des observations nouvelles, effectuées entre les vallées de Rioumajou et de la Neste de Louron (Hautes-Pyrénées), permettent de conclure à une extension vers l'Est de la nappe de recouvrement de Gèdre-Gavarnie jusqu'à cette dernière vallée. Des anomalies révélées par l'étude de détail de la même région sont expliquées par la présence de l'accident.

L'examen détaillé des massifs paléozoïques de la Haute Neste d'Aure, dans les Hautes-Pyrénées, m'a permis de conclure à une extension vers l'Est de la nappe de recouvrement de Gèdre-Gavarnie; cette dernière serait ainsi plus importante qu'il ne semblait admis jusqu'à présent : A. Bresson (1903) limite explicitement la manifestation d'une discontinuité mécanique, dans cette direction, à la crête comprise entre les vallées de Saux et de La Géla (1), bien que la carte qu'il publie dans le même travail mentionne cette discontinuité jusqu'à la vallée de Rioumajou. Pour M. Dalloni (1910), la continuité du chevauchement de Gavarnie avec celui de la Haute Cinqueta (Haut Aragon) est établie (2), alors que Ch. Jacob et R. Ciry (1926) ont envisagé cette possibilité sans prendre parti (3).

L'extension du chevauchement jusqu'à la vallée de la Neste de Louron est mise en évidence par la présence de témoins d'une discontinuité mécanique majeure. Ces témoins, de nature variée, qui peuvent être reliés sans doute possible aux accidents reconnus et cartographiés par A. Bresson, sont les suivants :

1° *Trois lambeaux-témoins de calcaires dévoniens* [« dalle » de A. Bresson (1)], reposant en stratification horizontale, par l'intermédiaire de schistes carburés gothlandiens, sur une série fortement redressée de schistes et de calcaires anté-gothlandiens.

2° *La surface de discontinuité mécanique* elle-même, conservée en un point où les traces de friction entre les schistes coblenciens d'une part, et les schistes et conglomérats anté-gothlandiens redressés d'autre part, sont particulièrement manifestes, en l'absence de schistes carburés gothlandiens.

3° Deux fragments conservés, sans déformation appréciable, de la *plate-forme anté-campanienne*, identiques à ceux que l'on peut observer, au moyen des photographies aériennes de l'Institut Géographique National, dans la région de Héas et de La Géla.

1. Lambeaux-témoins de calcaires dévoniens. — La dalle de calcaires dévoniens qui repose en position anormale sur une lame de schistes et de poudingues permiens à la Punta Suelza (2 967 m), en territoire espagnol, appartient, selon Ch. Jacob et R. Ciry, au chevauchement de la Haute Cinqueta (3). Cette dalle est en continuité avec celle qui repose, en position apparemment normale, sur les schistes carburés gothlandiens au Nord de Frédancon, dans la vallée de Rioumajou : le fait est prouvé par la présence de trois témoins, constitués en majorité de cette même dalle et par des schistes coblenciens horizontaux; ils se trouvent tous trois situés sur les crètes à l'Est de la haute vallée de Rioumajou, l'un au Tuquet de Caouarrère (2 685 m), les autres à quelques centaines de mètres de distance au Sud et à l'Ouest. La dalle repose sur les schistes gothlan-

diens, qui recouvrent d'un manteau continu toute la crête aux environs de la cote 2 600, entre le Pic d'Ourdissetou (2 601 m), au Sud de la vallée de Rioumajou, et le Pic de Caouarrère (2 909 m). Les schistes gothlandiens eux-mêmes reposent, ainsi qu'on peut le voir au fond de la vallée, sur des schistes ardoisiers bleus anté-gothlandiens (4) redressés; la série est probablement répétée et le pendage est souligné par une série calcaire qui doit être rapportée au Caradoc (4); cette série, à fort pendage Nord, affleure avec un grand développement dans la région de Pouey-le-Bon.

La continuité de la dalle de la Punta Suelza, de celle du Tuquet de Caouarrère et de celle qui affleure au Nord de Frédancon et se poursuit sans interruption jusqu'à La Géla, Héas et Gavarnie, semble indiscutable.

2. Surface de discontinuité mécanique. — A l'Ouest de Tramezaygues, dans la vallée de la Neste de Louron, on peut observer, dans le triangle qui a pour sommets le Pic d'Estos (2 804 m), le Pic de Parraouis (2 968 m) et le Pic Sarrouyès (2 667 m), le contact direct entre les schistes coblenciens et divers termes de la série anté-gothlandienne. Ce contact a lieu par l'intermédiaire d'une surface violemment plissée (comme les schistes coblenciens eux-mêmes), portant de fortes stries de friction; la direction générale (N 80° E) de l'axe de ces plis est nettement différente de celle des termes de la série anté-gothlandienne (N 120° E), schistes bleus, conglomérats, calcaires bréchifiés, tous fortement redressés.

3. Plate-forme anté-campanienne. — Le triangle délimité ci-dessus apparaît, à la lecture des photographies aériennes, comme l'une des très rares surfaces planes qu'il soit possible de déceler dans toute la région. Une autre surface plane, d'étendue comparable, forme une banquette au Sud-Est du Pic d'Aret (2 940 m), à l'Ouest du Rioumajou. Ces deux surfaces, inclinées vers le Nord, ont un aspect absolument identique à celui de la pénéplaine horizontale anté-campanienne qui a permis, à Gavarnie comme à Héas et à La Géla, le mouvement de chevauchement vers le Sud. Les deux témoins cités sont contigus aux affleurements de la dalle dévonienne du Pic d'Aret et du Pic Sarrouyès, dont la résistance à l'érosion les a préservés.

Au-delà de la vallée du Louron, vers l'Est, il n'y a plus aucune manifestation de la discontinuité et les calcaires dévoniens, redressés à la verticale au droit du massif granitique du Lys-Caillaouas, sont interstratifiés normalement dans la série.

Conclusions. — L'interprétation cinématique de l'accident permet d'expliquer certaines anomalies observées dans la région anté-gothlandienne qui affleure au Sud de la discontinuité mécanique reconnue. Ainsi, par exemple, la grande faille du Lac de Caillaouas (5), encore importante au voisinage du Pic Sarrouyès, laisse pratiquement intacte la dalle dévonienne qui constitue ce dernier, n'y provoquant que des dislocations de

faible rejet; ceci s'explique si l'on admet que les terrains dévoniens qui auraient dû normalement être affectés par cette faille sont maintenant disparus par suite du mouvement de chevauchement et de l'érosion; les faibles dislocations peuvent être interprétées comme le résultat de mouvements de rejeu tardifs.

En d'autres endroits, la mise en évidence de tels mouvements justifie l'altitude de massifs anté-gothlandiens, à structure anticlinale, comme celui du Pic Lustou (3 025 m) et du Pic Batoua (3 035 m), altitude excessive si l'on pense que la surface de discontinuité, qui a dû recouvrir ces terrains, est actuellement aux environs de la cote 2 600.

L'orientation générale des plis et des failles, que j'ai reconnue dans les terrains anté-gothlandiens situés au Sud de la discontinuité, est N 120° E. Dans ces conditions, la continuité entre les matériaux granitisés de la fenêtre tectonique de Héas, Gèdre, Gavarnie et le massif granitique de Bielsa, est probable, suivant cette direction, tandis que la direction générale du mouvement de chevauchement, abstraction faite des complications de détail, apparaît comme étant Nord-Sud. Il est permis de concevoir la nappe de recouvrement comme le résultat du déplacement d'un ensemble de terrains décollés au niveau du Gothlandien autour de la région du Pic d'Estos prise, en quelque sorte, pour pivot de ce mouvement. Cette hypothèse vient à l'appui de celle qui a été formulée par P. Hupé, à propos du massif granitique de Néouvielle, à partir d'observations d'ordre pétrographique ([6]).

Ces premières observations montrent l'utilité d'une étude tectonique approfondie de l'ensemble des terrains anté-gothlandiens, de nature variée (schistes, calcaires, conglomérats), aujourd'hui débarrassés de leur couverture chevauchante, dans une région où les traces de l'accident n'ont pas manqué de s'imprimer dans les plus petits détails.

([1]) *Bull. Serv. Carte Géol. France*, **14**, 1903, p. 285, p. 107.
([2]) *Étude Géologique des Pyrénées de l'Aragon* (*Thèse*, Paris, 1910, p. 381).
([3]) *Congr. Géol. Int., Comptes rendus*, 14e *session* 1926, p. 349.
([4]) J. P. Destombes, *Congr. Géol. Int., Comptes rendus* 19e *session*, p. 114 et 115.
([5]) E. Raguin, *Carte géol. Fr. au* 1/80 000e, *Feuille Bagnères-de-Luchon*, 2e éd.
([6]) *C. R. Som. Soc. Géol. France*, **19**, 1949, p. 59.

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie du Néogène dans la plaine d'Aleria* (*Corse Orientale*). Note (*) de M. **François Ottmann**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Existence du Pliocène inférieur marin et du Pliocène supérieur fluviomarin, mais inexistence du Pontien dans cette région.

Le problème de l'existence du Pliocène en Corse, dans la région d'Aleria, a fait l'objet de nombreuses discussions entre D. Hollande ([1]) et E. Maury ([2]), puis G. Denizot ([3]).

J'ai montré en 1953 ([4]) la présence de Plaisancien dans le golfe d'Ajaccio. Je l'ai retrouvé l'année suivante dans le golfe de Propriano. De longues recherches, ces trois dernières années, me permettent maintenant d'affirmer qu'il existe dans la plaine d'Aleria. La stratigraphie de cette région peut se résumer ainsi :

1° Le *Burdigalien* est représenté par les molasses et les sables blancs à Clypeastres.

2° L'*Helvétien* : bien développé au Nord de cette région où les molasses zoogènes portent le phare d'Alistro.

Ces deux formations ont été décrites en détail par D. Hollande ([1]) et E. Maury ([2]) qui précisent chaque horizon et sa faune caractéristique. Je n'y reviendrai donc pas.

3° Le *Tortonien*, qui termine la série miocène, comprend de l'Ouest vers l'Est : *a*. Des conglomérats dits « de Puzzichello » (que Maury range dans le Pontien). Ce sont des formations d'origine torrentielle, vastes cônes de déjection localisés au sortir des vallées, entre le Fium'Orbo et la Bravona. Ils se sont déposés dans la mer miocène, et leur ciment sabloargileux contient une belle microfaune de caractère nettement miocène ([5]). Ces conglomérats sont limités à une étroite bande de petites collines qui bordent les massifs montagneux entre Aghione et Tallone.

b. Dans la plaine, on trouve un ensemble des marnes sableuses à *Ancillaria glandiformis*. La partie supérieure passe latéralement (ou s'intercale) dans les Poudingues de Puzzichello. Dans la région de l'étang d'Urbino, ces marnes noires sont pyriteuses et pratiquement azoïques.

4° Le *Pliocène* est limité à la partie orientale de la plaine, entre le Tavignano et l'étang d'Urbino, dans le Domaine agricole de Casabianda.

Au-dessus des marnes tortoniennes vient une série de marnes grises avec une macrofaune et une microfaune pliocènes. On y retrouve la faune décrite par D. Hollande (1918, p. 286 et suiv.), et une microfaune marquée, comme dans le cas du Pliocène d'Ajaccio, par *Siphonina plano-convexa*, caractéristique du Pliocène.

D. Hollande signale, non pas des marnes, mais des « sables jaunes terreux ». Ce n'est, en fait, que la partie supérieure des marnes grises qui a été altérée et oxydée. Elles deviennent jaunes et forment alors, à la partie supérieure des marnes grises, ce que j'ai appelé « le faux Astien » à Antibes ([6]).

Si l'existence du Pliocène marin, bien que contestée par E. Maury, ne peut donc plus être mise en doute, le contact du Pliocène sur le Miocène est difficile à préciser. En effet, l'aspect des marnes tortoniennes et des marnes grises

plaisanciennes est assez analogue, et l'on ne voit aucune discordance bien nette entre ces deux séries de marnes. Toutefois, au Nord-Ouest d'Urbino, un faciès nettement sableux, à microfaune de caractère plioquaternaire, marque le début de la formation pliocène.

Au-dessus de ces marnes grises plaisanciennes, on trouve un gros ensemble de sables et de conglomérats qui portent le village d'Aleria. Ils représentent les restes d'un vaste complexe torrentiel et deltaïque du Tavignano pliocène, au débouché de sa vallée, mis ensuite en relief par l'érosion quaternaire. J'appellerai cette formation « le conglomérat d'Aleria ». Il serait l'équivalent du vaste conglomérat du Var, en Provence.

L'âge de ces conglomérats est assez difficile à préciser. Ils reposent sur des marnes pliocènes (oxydées à la surface) et se trouvent sous les nappes d'alluvions quaternaires. On peut donc admettre qu'ils sont pliocène supérieur.

Mais latéralement, dans la butte qui porte les bâtiments de Casabianda, ces conglomérats passent à des lentilles sableuses et argileuses qui contiennent parfois des foraminifères. Dans une de ces lentilles de marne blanche, on récolte *Congeria simplex* et *Melania melanopsis*, bien qu'elle se trouve *au-dessus* du Plaisancien. Ainsi, ces fossiles, associés à l'ensemble deltaïque d'Aleria, n'ont ici qu'une valeur indicatrice de faciès dessalé et, en aucun cas, la valeur stratigraphique qu'on leur a attribuée.

En effet, Hollande, puis Maury, ont fait de ces marnes à Congéries un étage « pontien », auquel Maury associait les Poudingues de Puzzichello. Nous avons vu qu'il faut laisser ces conglomérats au sommet du Miocène. C'est sans doute pour conserver aux Congéries leur valeur stratigraphique que cet auteur niait l'existence du pliocène et rangeait toutes les formations de marnes grises dans le Tortonien.

Ces faits nouveaux nous conduisent à abandonner l'idée d'un étage pontien dans cette région puisque les Congéries sont associées au conglomérat d'Aleria, qui est pliocène supérieur.

Par contre, il faut admettre l'existence du Pliocène dans lequel on peut distinguer : une partie inférieure marine : le Plaisancien (marnes grises), en pseudo-concordance sur les marnes du Tortonien, et une partie supérieure fluviomarine : représentée par les conglomérats d'Aleria, qui terminent la série néogène.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) *Bul. Soc. Sc. Nat. et Historiques de Corse*, 1918.

(2) *C. R. Serv. Carte Géol. Fr.*, 1912, p. 209.

(3) *Bul. Musée océanographique de Monaco*, 1951.

(4) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1589.

(5) Les déterminations de foraminifères sont dues à Mme Y. Le Calvez.

(6) *Bul. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 3, 1953, p. 67.

GÉOLOGIE. — *Les nappes pléistocènes de la Basse-Tardoire. Minéraux lourds et stratigraphie.* Note de M[lle] **Solange Duplaix** et M. **Yves Guillien**, présentée par M. Jean Piveteau.

Née sur le Massif limousin, la Tardoire atteint à Montbron le domaine des calcaires jurassiques; jusqu'à son confluent, près de Mansle, elle restera encaissée d'une trentaine de mètres dans des plateaux uniformes. De Montbron à Mansle, sur quelque 50 km, les placages du Plio-Pléistocène tapissent cette basse vallée; sous la plaine d'inondation, leur épaisseur peut atteindre 30 m. Ce sont pour une part des dépôts lacustres pliocènes (1), qu'une première étude minéralogique (2) avait permis de « distinguer à la fois des formations détritiques éocènes et du Quaternaire » (3). Ce sont d'autre part des alluvions pléistocènes constituées de sables plus ou moins argileux et de galets : or, l'étude des minéraux lourds de ces sables ramène aux coupures stratigraphiques que l'examen des galets de quartz et de granite avait conduit à proposer (4). Dans la composition minéralogique très variée de ces nappes, l'amphibole, le disthène, le grenat, la tourmaline sont caractéristiques.

Comme les sables et argiles à flore pliocène, comme les sables et argiles à *Mastodon Borsoni*, les sables à galets de quartz (nappe I) présentent de fortes teneurs en disthène; mais la tourmaline, le zircon, le rutile y deviennent moins abondants tandis qu'augmentent les proportions d'anatase, d'andalousite, d'épidote, parfois de staurotide; le grenat n'est pas toujours présent; *l'amphibole*, systématiquement absente au Pliocène, *apparaît dans tous les échantillons*, il est vrai sous de faibles pourcentages.

Les lambeaux de la nappe I ne sont jusqu'à présent connus que sur les plateaux. Une *nappe II* a pu être individualisée sur la partie basse des versants; au bord même de la rivière elle constitue parfois des îlots qu'enveloppent des dépôts moins anciens. Dans sa masse les galets de granite peuvent être localement assez bien conservés; le disthène est plus abondant encore que dans la nappe I; l'amphibole devient un peu moins rare, tandis que diminuent les quantités de tourmaline, de zircon, de rutile.

Un contraste pétrographique très marqué permet de distinguer des sables de la nappe II ceux des *nappes III et IV*. Seules celles-ci présentent des granites frais, seules elles constituent, du moins assez souvent, un ensemble de formes topographiques bien conservées, un système de terrasses emboîtées : les basses terrasses. Dès la nappe III, les cortèges minéralogiques sont partout caractérisés par l'abondance de l'amphibole (30 à 40 %), accessoirement par celle du grenat et de l'épidote, inversement par de faibles teneurs en disthène, en tourmaline, en zircon, en

rutile. Cependant dans la terrasse la plus basse, la plus récente (nappe IV), le disthène et l'andalousite, le grenat et l'épidote sont sensiblement moins représentés que dans la terrasse précédente (nappe III) alors que les teneurs en amphibole atteignent parfois 72 %. Les alluvions actuelles sont tout à fait semblables, du point de vue minéralogique, à cette quatrième nappe.

C'est entre les nappes I et III que chronologiquement se placent des formations éparses, quelquefois étalées assez largement, souvent remaniées sur les versants, parfois comblant des fentes karstiques. On ne les a d'ailleurs rencontrées jusqu'ici que dans les sections moyenne et inférieure de la vallée, en aval du confluent du Bandiat. Les galets de granite semblent manquer; l'amphibole est toujours présente, avec des pourcentages variables; l'association minéralogique rappelle tantôt celle des nappes I ou II, tantôt celle de la nappe III : par comparaison avec la nappe II, on trouve plus d'amphibole, de tourmaline et moins de disthène.

Sur la Basse-Tardoire, les minéraux lourds apportent donc une contribution notable à la stratigraphie des dépôts quaternaires, à la distinction de nappes alluviales successives : chacune de celles-ci sera évidemment donnée comme un ensemble complexe, comme le témoignage de dépôts et d'érosions répétés.

(1) G. Depape, F. Florschutz et Y. Guillien, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 4, 1954.
(2) Y. Guillien et A. Vatan, *Revue scientifique*, 1947.
(3) A. Vatan, *Rep. 18 th Sess. Intern. Geol. Congr. G.-Br.*, 4, 1948.
(4) Y. Guillien, *Bull. Soc. Préh. Fr.*, 52, 1952.

GÉOLOGIE. — *Le Houiller et les « schistes carburés » du Dôme de la Mure (Isère) et des régions annexes (âge et extension)*. Note de MM. **Jean Sarrot-Reynauld** et **Jean Haudour**, transmise par M. Léon Moret.

Existence dans le Dôme de la Mure et les régions annexes du Westphalien D et de Stéphanien A non métamorphiques, sauf à Entraigues-en-Valbonnais où une granulite provoque un métamorphisme de contact.

Les terrains houillers du Bassin de La Mure (Isère) ont été étudiés autrefois par Zeiller, W. Kilian et Revil (5) qui les ont attribués globalement au Stéphanien comme la plupart des autres gisements des Alpes externes. A la suite de sa découverte de nombreux *Minoxeura* du groupe *flexuosa*, P. Bertrand (1) en 1926, a daté tout le Houiller de la Mure du Westphalien D, détermination qu'il confirma en 1937 en se basant sur le caractère essentiellement westphalien du genre *Minoxeura*.

En 1945, L. Moret (8) réussit, grâce à la découverte au sommet de la

Grande-Lauzière (massif de Belledonne) de *Minoxeura ovata* et *Pecopteris arborescens* à dater les couches de base de ce gisement, du Westphalien D, tandis que la série supérieure était attribuée au Stéphanien.

L'étude des Mines de la Mure, d'Oris-en-Rattier et d'Entraigues-en-Valbonnais par A. Bouroz ([3]), R. Feys et Ch. Greber ([4]) a conduit ces auteurs à considérer à nouveau l'ensemble de ces assises comme stéphaniennes.

Or, une étude détaillée nous permet actuellement de donner la coupe synthétique suivante de la série de base du Houiller du Dôme de la Mure et des régions annexes. Sur le socle cristallophyllien, généralement en discordance mais parfois (Oris-en-Rattier) en concordance, se montrent successivement :

1° un conglomérat polygénique de base de 20 à 40 cm d'épaisseur, à petits éléments de quartz, de micaschistes et de roches vertes, enrobés dans une pâte très micacée où les grains de quartz sont peu roulés;

2° des grès micacés, durs parfois, un peu feldspathiques;

3° des schistes fins bitumineux à nombreux débris végétaux dont : *Mixoneura alpina*, *Sigillariophyllum anthemis* (très abondants), *Annularia sphenophylloides*, *Pecopteris polymorpha*, *P. cyathea*, *P. arborescens*, *Linopteris*, *Sphenophyllum majus*, flore caractéristique du Westphalien D, dont provenaient les échantillons étudiés par P. Bertrand. L'ensemble (2° et 3°) présente une épaisseur d'environ 20 m à Oris, à l'Éperon de Rattier et au travers-banc des Merlins (Houillères du Bassin du Dauphiné) où la brèche de base manque tectoniquement;

4° au-dessus, on observe une brèche (Grauwacke de Ch. Lory, 1860), formée de morceaux ou de galets de quartz, de roches schisteuses (Houiller) de micaschistes, de gneiss, très rarement de roches vertes, enrobés dans une pâte argilo-gréseuse, riche en limonite et où les quartz sont plus arrondis que dans la brèche précédente;

Cet horizon passe souvent latéralement, par appauvrissement en gros éléments de quartz, disparition des galets houillers ainsi que par réduction de l'importance de la phase argileuse, à un conglomérat de gneiss et de micaschistes (Kilian) qui repose alors directement en discordance sur les micaschistes du socle comme à la Roche ou au Barioux (près la Motte d'Aveillans).

5° au-dessus de ce complexe de brèche, se développe dans toute la région du Dôme de la Mure une puissante série de schistes et de grès, contenant des couches de charbon qui constituent la série productive dont l'âge Stéphanien A ne peut être mis en doute.

La série westphalienne de base est peu épaisse là où nous l'avons étudiée, car elle n'affleure que sur les bords de l'ancien synclinal houiller qui s'épaissit sous la Matheysine, comme le montre l'étude du Stéphanien,

bords qui peuvent être considérés comme le flanc Ouest du rameau interne et le flanc Est du rameau externe de Belledonne.

La discordance du Westphalien sur le socle correspond au début de la sédimentation après la phase sudète des plissements hercyniens. La brèche intercalée entre Westphalien et Stéphanien marque la reprise de la sédimentation après les contrecoups des plissements asturiens (ségalauniens) au cours desquels s'est effectuée la mise en place du Pelvoux (P. Bellair), provoquant une modification profonde du régime hydrographique. Il n'y a pas eu plissement directement dans notre région, les assises du Westphalien et du Stéphanien étant parallèles mais avant la formation de la brèche de base du Stéphanien, les assises du Westphalien ont été fortement érodées et n'ont été conservées que dans les synclinaux du socle. Ainsi s'explique le passage latéral d'une brèche riche en éléments houillers à un conglomérat essentiellement cristallophyllien. L'extension du Westphalien, moins étendue semble-t-il que celle du Stéphanien, est cependant importante si l'on se base sur l'analogie des faciès (présence de niveaux schisteux au-dessous de la brèche stéphanienne). La série westphalienne existerait alors au sud du Dôme de La Mure à Beaufin (Hautes-Alpes), au Nord à Laffrey, à Fau-Laurent, à Bédina (Massif de Belledonne, P. Lory) et vraisemblablement à Saint-Mury, La Boutière et Cévins où le Westphalien est métamorphique, selon P. et Cl. Bordet ([2]).

L'orientation des synclinaux houillers d'Aspres-les-Corps, des Pleynets, des Rouchoux, permet de raccorder ces gisements à ceux de Beaufin et à la bande houillère s'étendant d'Oris à Entraigues mais, dans cette dernière localité, la série houillère a des caractères particuliers.

Le Stéphanien classique (Feys et Greber) y est en effet partout en contact avec ce que les auteurs [J. Debelmas, P. Lory, J. Vernet ([7])] appelaient les « schistes carburés » et les « conglomérats métamorphiques ». La découverte de nombreuses empreintes de végétaux carbonifères et en particulier de Sigillaires cannelées, sous la brèche de base du Stéphanien des mines du Villard d'Entraigues, jointe à l'identité des faciès avec ceux du Dôme de la Mure proprement dit, nous permet de conclure à l'âge Westphalien D des « schistes carburés » d'Entraigues.

Ces schistes et les brèches qui les encadrent présentent sur la rive droite de la Bonne où ils forment plusieurs plis recoupés par un filon de microsyénite intrusive, un léger métamorphisme de structure (chevauchement du Vet sur le synclinal houiller). Le synclinal des mines du Villard d'Entraigues est exempt de métamorphisme sauf sur son flanc Nord où il est en contact avec le « granite d'Entraigues » (granulite) contre lequel s'adosse le flanc Nord du synclinal des Prats. Les deux bords Nord de ces deux synclinaux présentent les signes d'un métamorphisme de contact très net, atteignant le Westphalien et peut-être même la base du Stéphanien (syn-

clinal des Prats). Le conglomérat qui se trouve à l'entrée du village d'Entraigues, sur la route de la Roche et qui est vraisemblablement d'âge Stéphanien, a subi, lui aussi, les effets d'un métamorphisme de contact (grenats, biotite de néoformation, cordiérite). Le « granite d'Entraigues » est donc asturien et peut-être même saalien [Llopis Llado, (6)].

Le Houiller de la terminaison Sud de Belledonne (Westphalien D et Stéphanien A) n'est donc métamorphique que très localement au contact des granites, ou bien tectoniquement (dynamométamorphisme). Il prend alors le faciès « schiste carburé ». Il se pourrait que le Westphalien de Cévins (P. et Cl. Bordet) et les synclinaux houillers des Aiguilles Rouges (R. Delhemmes) ou des Grandes-Rousses (P. Giraud), réétudiées récemment, doivent leurs caractères métamorphiques à la présence de granites analogues à ceux d'Entraigues.

(1) P. Bertrand, *Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 1349.
(2) P. et Cl. Bordet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 305.
(3) A. Bouroz et P. Corsin, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2035.
(4) R. Feys et Ch. Greber, *Rapport B. R. G. G. M.*, 1946-1948 (inédit).
(5) W. Kilian et J. Revil, *Mém. Serv. Carte Géol. France*, **2**, 1908, fasc. **1**.
(6) N. Llopis Llado, *C. R. Som. Soc. Géol. France*, 15 novembre 1951.
(7) P. Lory et J. Debelmas, *C. R. Som. Soc. Géol. France*, 3 novembre 1952.
(8) L. Moret, *C. R. Som. Soc. Géol., France*, 5 mars 1945.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les variations de la concentration en asparagine chez l'*Hibiscus esculentus *L. au cours du développement de plantules normales et privées de fer*. Note de MM. **Stéphane D. Démétriadès** et **P. Th. Constantinou**, présentée par M. Roger Heim.

La concentration plus élevée en asparagine chez l'*Hibiscus esculentus* L. privé de fer, par rapport au témoin, n'est pas due à une accumulation progressive de cette amide au cours du développement des plantules carencées mais à une disparition moins rapide de cette substance à partir d'un maximum observé chez les deux groupes de plantes dès le début de la culture.

Dans une précédente Note, l'un de nous (1), en étudiant les acides aminés libres de l'*Hibiscus esculentus* L. par la méthode de chromatographie sur papier, a signalé que la différence de teneur en azote soluble entre les plantes normales et les plantes privées de fer, aussi bien qualitative que quantitative, est due essentiellement à une accumulation d'asparagine chez les plantes privées de fer; ceci corroborait les résultats analytiques de recherches antérieures (2).

On aurait pu penser que la différence de concentration en asparagine entre les plantes normales et chlorotiques pouvait être le résultat d'une

accumulation progressive de cette substance au cours du développement des plantules. Pour élucider cette question nous avons entrepris des expériences dont les résultats sont exposés dans la présente Note.

Pour la détermination des acides aminés libres nous avons employé la technique décrite précédemment ([1]). L'évaluation de la concentration d'asparagine fut faite par la mesure de la densité optique des taches correspondantes des chromatogrammes à l'aide du photomètre de l'appareil d'électrophorèse de Bender et Hobein.

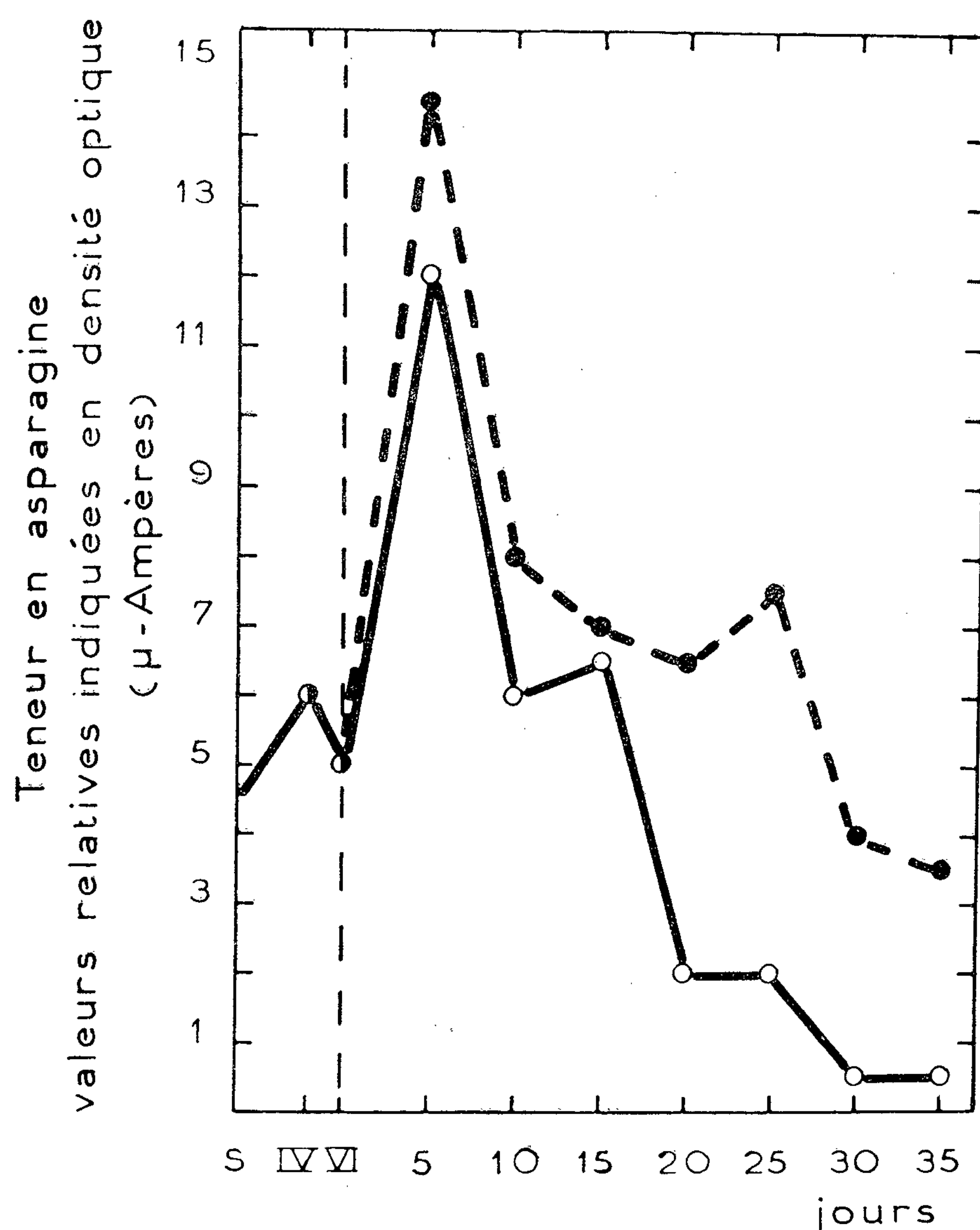


Fig. 1. — Concentration en asparagine chez l'*Hibiscus esculentus* L. développé sur des solutions nutritives. Courbe en trait plein : plantes normales; Courbe en tirets : plantes privées de fer. S : concentration dans la graine avant germination. IV et VI : concentration le 4e et le 6e jour après la mise en germination. Le 6e jour de la germination les plantules furent placées sur la solution nutritive. La durée de la culture se compte à partir de ce moment.

Les résultats obtenus sont présentés par le graphique de la figure 1. En examinant les courbes correspondantes on peut constater les faits suivants :

1° Pendant les premiers jours de la culture sur la solution nutritive il se manifeste une forte accumulation d'asparagine aussi bien chez les

plantes normales que chez les plantes privées de fer. Le maximum est atteint le 5e jour.

2° La concentration en asparagine décroît ensuite très rapidement jusqu'au 35e jour qui marque la fin de l'expérience.

3° Tandis que les deux courbes correspondant aux concentrations en asparagine chez les deux groupes de plantes sont parallèles jusqu'au 15e jour, à partir de celui-ci et jusqu'à la fin de l'expérience elles divergent considérablement. Aussi arrive-t-on à avoir la différence de concentration observée, dans les expériences précédentes (1), entre les plantes normales et les plantes chlorotiques.

4° Bien que, dès le début, la concentration en asparagine, chez les plantes privées de fer, se montre un peu supérieure à celle des plantes normales, il paraît clair que jusqu'au 15e jour le métabolisme de cette amide suit, chez les deux groupes, des voies parallèles. Au-delà du 15e jour on voit nettement que la disparition de l'asparagine présente, chez les plantes carencées, un ralentissement remarquable par rapport aux témoins.

5° On doit souligner que cette divergence des courbes s'observe à partir du 20e jour, qui correspond au moment où les symptômes de chlorose se manifestent nettement chez les plantes privées de fer. Nous pensons que cette coïncidence n'est pas sans signification.

Il en résulte que la différence de concentration en asparagine entre les plantes normales et les plantes chlorotiques, au moins dans le cas de l'espèce utilisée, n'est pas due à une accumulation progressive au cours du développement de ces dernières, mais au fait que la vitesse de disparition de la substance est différente chez les deux groupes de plantes.

Nous pensons que l'on pourrait suggérer, comme hypothèse de travail, que le manque de fer influencerait l'action du système enzymatique participant au métabolisme de l'asparagine.

(1) S. D. Démétriadès, *Nature*, 177, 1956, p. 95.
(2) W. S. Iljin, *Plant and Soil*, 3, 1951, p. 239-256.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution du point végétatif de* Drosera rotundifolia L. *Deuxième étape*. Note de Mme **Anna Favard**, présentée par M. Raoul Combes.

Au stade rosette, la petite zone apicale axiale moins active atteint le *corpus* dont la base commence à donner naissance au méristème médullaire. L'ensemble constitue un « méristème d'attente » qui s'augmente de cellules résiduelles, issues de la morphogenèse foliaire. Celle-ci s'effectue maintenant dans un « anneau initial » latéral plus actif, auquel s'adjoint une grande partie du *corpus*.

Au réveil du bourgeon d'hiver, la petite plante de *D. rotundifolia* de

deuxième année s'allonge dans les Sphaignes. Son point végétatif, encore très petit, ne diffère guère de celui de la plante jeune de première année [1]. La largeur de son aire maximale, prise à la base de l'ébauche ($n-1$) alors que s'initie la feuille (n), varie autour de 50 à 60 μ. Mais elle acquiert jusqu'à 70 et 80 μ lorsque le point végétatif atteint le niveau du sommet des Sphaignes et commence à former une rosette de feuilles qui va bientôt les dépasser. La plante aborde alors la deuxième étape de son évolution, à peine amorcée à la fin de la première année [1], et qui a quelques analogies avec celle de l'Ancolie [2]. Les feuilles deviennent latérales et moins embrassantes. Elles sont réparties suivant deux hélices foliaires (*fig.* 1). Les distances entre les ébauches deviennent très réduites dans le temps et l'espace, et les plastochrones rapides et réguliers.

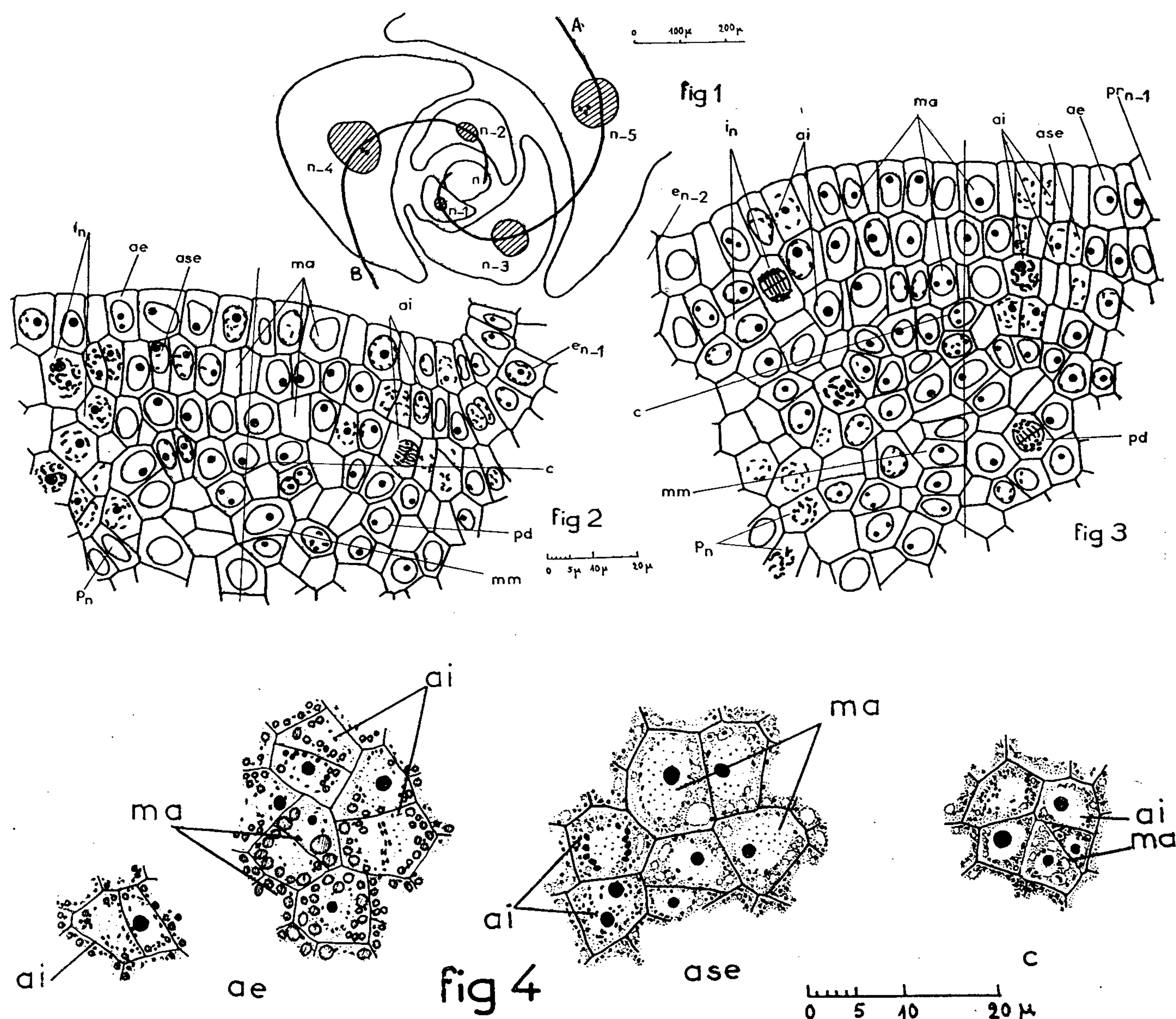
Une coupe longitudinale axiale d'un tel apex (*fig.* 2) y montre, comme au stade jeune, les deux assises tunicales périphériques et un *corpus* central encore réduit, mais plus gros. Parfois une division péricline dans la partie latérale ou axiale du *corpus* vient en augmenter l'épaisseur. Ce *corpus* est né à la germination, à partir de divisions périclines de quelques cellules axiales de la deuxième assise tunicale [3].

L'initiation de la feuille (n) a lieu au-dessus des ébauches ($n-2$) et ($n-3$) dans le soubassement foliaire reconstitué après la surrection des feuilles précédentes (*fig.* 1, 2 et 3). Elle débute par des divisions périclines de la deuxième assise tunicale [1]. Celles-ci sont suivies de divisions périclines dans le *corpus* sous-jacent; mais ces dernières ne semblent pas toucher l'initiation des cornes foliaires. Ces divisions périclines vont déterminer la surrection du primordium foliaire.

Le soubassement foliaire continue de croître au cours de la surrection foliaire, tandis qu'au sein du prodesmogène presque axial, le procambium y poursuit son ascension acropète à partir de celui de l'unité foliaire ($n-2$). Le rôle du *corpus* dans l'élaboration du prodesmogène est indéniable. D'abord axial au stade jeune, ce dernier est rejeté maintenant de l'axe par l'apparition du méristème médullaire. C'est là un des aspects de la différence essentielle entre une plante de première année et celle de deuxième année.

Celle-ci réside, en effet, dans l'évolution de la répartition de l'activité cellulaire de l'apex. L'examen des figures 2 et 3 nous montre déjà que la densité des mitoses est de beaucoup supérieure sur les côtés du point végétatif que dans la partie apicale axiale. Nous voyons ici se préciser les deux zones d'activité différente qui s'étaient ébauchées au stade jeune : 1° une zone latérale très active où se régénère et s'élargit le futur soubassement foliaire et où s'organise une nouvelle feuille. C'est l'anneau initial défini par L. Plantefol, et qui est une zone de morphogenèse foliaire; 2° une petite zone apicale moins active qui, au contraire, n'y participe

pas, mais n'en reste pas moins dépendante. Lors d'une surrection foliaire, les mitoses de régénération qui, au stade jeune englobaient l'apex, sont localisées maintenant davantage à la base du primordium, et ne font que se propager un peu vers l'apex. Ce petit méristème d'attente est ainsi, chez *Drosera*, le siège d'une croissance assez nette. Cette zone apicale moins active englobe les deux assises tunicales, mais touche à peine au *corpus* qui, ici, fait partie essentiellement de l'anneau initial.



Points végétatifs de *D. rotundifolia* de deuxième année, au début du stade rosette.

Fig. 1. — Coupe transversale montrant les deux hélices foliaires A et B.

Fig. 2 et 3. — Coupes longitudinales axiales passant par un primordium et un initium foliaires, plus avancés en 2 (Navachine). La petite zone apicale axiale moins active est entourée par l'anneau initial (*ai*), latéral, à très nombreuses mitoses. Le méristème médullaire (*mm*) est encore réduit à quatre files de cellules. Le procambium (*pn*) de l'unité foliaire *n* monte plus haut vers l'initium plus avancé (*in*) de la figure 2.

Fig. 4. — Coupes transversales (Regaud) passant par chacune des assises tunicales (*ae*, *ase*) et par le corpus (*c*), montrant les petites différences cytologiques entre les cellules axiales et latérales.

ae, assise épidermique; *ase*, assise sous-épidermique; *c*, corpus; *ma*, méristème d'attente moins actif; *pr*, primordium foliaire; *e*, ébauche foliaire; *pd*, prodesmogène.

Au passage à l'état floral, par contre, l'intensification de l'activité cellulaire axiale aura lieu dans cette zone apicale qui élaborera alors le méristème d'inflorescence.

Ce n'est d'ailleurs que par une étude détaillée de la répartition des mitoses au cours des différentes phases d'un plastochrone que nous avons été assurée qu'à aucun moment, la zone apicale, qui varie autour de l'axe de la plante, n'est soumise à une activité organisatrice spéciale, les mitoses y étant relativement peu fréquentes.

De plus, l'étude cytologique du point végétatif au stade adulte confirme l'existence de ces deux zones interdépendantes. Contrairement aux gros apex étudiés par R. Buvat, les différences entre ces deux zones, qui résident surtout dans la taille des vacuoles, sont peu accentuées (*fig.* 4). Elles sont pourtant spectaculaires dans l'assise épidermique. Ainsi, sur une coupe fixée au Regaud, cette assise comporte, dans la zone apicale, des précipités tannifères nettement plus gros que dans la zone latérale; mais ils varient suivant la phase plastochronique. Ce peu de différences cytologiques entre les deux zones, principalement dans le *corpus*, tient sans doute à la croissance de la zone apicale et, en même temps, à la petitesse du point végétatif, où des territoires voisins influent l'un sur l'autre.

Ainsi, contrairement aux plantes annuelles, l'organisation du point végétatif de *D. rotundifolia* se fait suivant deux étapes, comprenant un temps d'arrêt. Au cours de la seconde étape, l'intensification de l'activité foliaire latérale, suivie de la croissance d'un méristème apical d'attente moins actif, prépare le passage à l'état floral.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 255.
(2) J. Rougier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 654.
(3) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 78.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche de quelques cyclitols : viburnitol, scyllitol, pinitol.* Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le présent travail a pour but de montrer l'existence du viburnitol chez le *Menispermum canadense* L. (Ménispermacées). Par la même occasion, il expose les résultats obtenus sur la recherche des cyclitols dans quelques autres familles : le scyllitol des Calycanthacées, le pinitol des Magnoliacées et des Aristolochiacées.

Viburnitol. — Le *Menispermum canadense* est une plante grimpante utilisée pour la décoration des murs ombragés. Ses feuilles récoltées à la fin de juillet ont été traitées à l'état sec par la méthode déjà décrite pour le liriodendritol (1).

Le rendement en cyclitol brut a atteint 1,75 % sec (soit 0,34 % frais). Les tiges vertes traitées séparément en ont fourni autant (1,70 %). Ces rendements sont comparables à ceux qui ont été obtenus par Posternak et Schopfer avec les *Viburnum Tinus* les plus riches ([2]).

La purification a été effectuée par cinq cristallisations dans l'alcool à 95° ; pour les deux premières, l'alcool a été additionné de 0,8 % d'acide chlorhydrique. Je n'ai pas remarqué la présence de *méso*-inositol qui pour le viburnitol du *Viburnum Tinus* constitue une impureté difficilement séparable.

Le composé obtenu a été identifié au viburnitol (cyclohexane-pentol 2, 3, 5/4, 6) par les propriétés suivantes :

Aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à froid, insolubles dans l'éther. La dessiccation à 100° dans le vide lui a fait perdre 10,05 % de son poids, ce qui correspond à une molécule d'eau (il la reprend par exposition dans une atmosphère saturée d'humidité). Point de fusion de la substance anhydre 181°, avec sublimation au-delà. Pouvoir rotatoire en solution aqueuse à 2 % : $[\alpha]_D - 49°,9$ (hydraté) ou $-55°,4$ (anhydre). La composition centésimale lui attribue la formule $C_6H_{12}O_5$. Il n'est pas méthoxylé. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling. Il se dissout lentement à froid dans l'acide sulfurique ou la lessive de soude, sans coloration. Sa solution à 2 % ne précipite pas par le sous-acétate de plomb. Après oxydation nitrique, la réaction au nitroprussiate de sodium est négative. Son dérivé pentacétylé a été obtenu par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc : F 126° ; $[\alpha]_D - 22°,0$ en solution chloroformique à 3 % ; par saponification, l'indice d'acétyle prouve l'existence de cinq oxhydriles acétylés ; la composition centésimale est conforme à la formule $C_6H_7(O_2C_2H_3)_5$. La désacétylation par l'hydroxyde de baryum méthylalcoolique permet la récupération du viburnitol et constitue une bonne méthode de purification de cette substance.

A ma connaissance, le viburnitol a seulement été signalé chez les trois espèces suivantes : *Gymnema sylvestre* R. Br. (Asclépiadacées) (F. B. Power et F. Tutin, 1904); *Viburnum Tinus* L. (Caprifoliacées) (H. Hérissey et G. Poirot, 1937); *Stephania hernandifolia* Walp. (Ménispermacées) (J. Ewing, G. K. Hughes et E. Ritchie, 1950). C'est donc la seconde fois qu'on le rencontre chez les Ménispermacées, famille dans laquelle son isomère le *d*-quercitol a été isolé de plusieurs genres ([3]). Ces deux cyclohexane-pentols sont peut-être largement répandus dans ce groupe botanique.

Faute de pouvoir me procurer d'autres Ménispermacées pour rechercher ces cyclitols, j'ai seulement examiné quelques espèces appartenant à des familles voisines : Renonculacées (*Pæonia, Clematis, Ranunculus*), Lardizabalacées (*Decaisnea, Holbœllia, Akebia, Lardizabala*), Berbéridacées (*Mahonia, Berberis*). Les résultats ont été partout négatifs. Par ailleurs, il ne semble pas que le viburnitol caractérise des groupes botaniques étendus : je l'ai recherché sans succès chez quelques Asclépiadacées (*Periploca, Asclepias, Vincetoxicum,*

Tylophora) et une trentaine de Caprifoliacées parmi lesquelles plusieurs espèces de *Viburnum*.

Scyllitol. — En 1938, au cours d'essais d'extraction du calycanthoside, j'avais isolé des Calycanthacées une substance cristallisée du groupe des inositols. De nouvelles recherches ont permis de l'identifier au scyllitol (cyclohexane-hexol 1, 3, 5/2, 4, 6) : celui-ci a été obtenu à partir des feuilles de *Calycanthus occidentalis* Hook. et Arn. (rendement 0,25 % frais, en août) et *Chimonanthus fragrans* Lindl.

Le matériel d'étude traité par l'alcool à 80° bouillant a fourni un extrait qui, repris par l'eau, a été soumis à une fermentation, puis à une défécation partielle au sous-acétate de plomb. Le scyllitol cristallise après concentration de la liqueur aqueuse ou en milieu alcoolique faible.

Son identification repose sur les propriétés suivantes :

Prismes peu solubles dans l'eau, sublimables, F 360°. Leur solution aqueuse saturée semble optiquement inactive. La composition centésimale lui attribue la formule $C_6H_{12}O_6$. Il n'est pas méthoxylé ni réducteur. Inattaqué par l'oxydation nitrique, il n'a pas donné la réaction au nitroprussiate de sodium qui caractérise les autres inositols naturels. Ce fait s'accorde avec sa résistance particulière à l'oxydation périodique signalée par P. Fleury, J. E. Courtois et A. Bieder (1953). Son dérivé hexacétylé, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans les solvants organiques, fond à 295°; l'indice d'acétyle et la composition centésimale sont conformes à la formule $C_6H_6(O_2C_2H_3)_6$.

Le scyllitol avait déjà été extrait en 1941 par Manske, des *Calycanthus floridus* L. et *C. glaucus* Willd. ([4]). Sa présence est sans doute générale dans la petite famille des Calycanthacées.

Pinitol. — 1° *Magnoliacées*. — Le pinitol (méthyl-*d*-inositol) a été isolé à l'état cristallisé des *Magnolia* suivants : Section *Magnoliastrum* DC. : *M. macrophylla* Michx. (rameaux, feuilles); *M. acuminata* L. (feuilles); *M. parviflora* Sieb. et Zucc. (feuilles); *M. grandiflora* L. (rameaux, feuilles, fruits verts en octobre); Section *Gwillimia* Rottler : *M. Yulan* Desf. (rameaux); *M. obovata* Thunb. (feuilles); *M. Soulangeana* Soul. (feuilles, pétales); *M. salicifolia* Maxim. (feuilles). Les rendements sont souvent très faibles et tous les spécimens examinés n'ont pas donné des résultats positifs. Les rameaux de plusieurs espèces et les feuilles de *M. stellata* Maxim. n'ont pas permis de l'obtenir.

Les feuilles âgées de *M. grandiflora* se sont montrées exceptionnellement riches : 1,70 % sec, en mars. Leur épuisement par l'acétone fait apparaître au fond de la liqueur un extrait fluide dans lequel une partie du pinitol cristallise après quelques jours de repos; la reprise de cet extrait par l'alcool tiède libère les cristaux déjà presque purs. En mai, les jeunes feuilles de la même plante sont beaucoup plus pauvres.

2° *Aristolochiacées* — Le pinitol a été isolé des espèces suivantes : *Aristolochia Clematitis* L. (tiges, feuilles, jeunes fruits), *A. Sipho* L'Hérit. (feuilles),

A. tomentosa Sims (feuilles). Les rendements n'ont pas dépassé 0,30 % sec, en août. Les rameaux d'*A. Sipho* et les feuilles d'*Asarum europæum* L., n'en ont pas fourni.

Le pinitol a été recherché sans succès dans quelques plantes appartenant à des familles considérées comme voisines : Fagacées (*Fagus*, *Castanea*, *Quercus*), Juglandacées (*Pterocarya*, *Juglans*, *Carya*).

En résumé, les cyclitols suivants ont été isolés à l'état cristallisé : le viburnitol du *Menispermum canadense*, le scyllitol du *Calycanthus occidentalis* et du *Chimonanthus fragrans*, le pinitol de plusieurs *Magnolia* et *Aristolochia*. Ce dernier n'avait pas encore été signalé chez les Magnoliacées et Aristolochiacées.

(1) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 765.
(2) T. Posternak et W. H. Schopfer, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 343.
(3) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 240, 1955 p. 113.
(4) R. H. F. Manske, *Chem. Abstr.*, 35, 1941, p. 2278.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *L'huile essentielle de l'inflorescence du* Furcræa gigantea *Vent.* (*Amaryllidacée*). Note (*) de M. **René Salgues**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le *Furcræa gigantea* Vent. a des fleurs qui donnent à la distillation 4 ‰ d'une essence malodorante contenant des terpènes cycliques, santène et *dl*-limonène, le premier dominant, et un aldéhyde aliphatique, l'aldéhyde duodécylique.

Les diverses espèces de *Furcræa* Vent. appartiennent à la flore de l'Amérique tropicale. Si certaines d'entre elles ont été utilisées comme productrices de textiles à partir des feuilles, aucune ne nous paraît avoir été étudiée en tant que dégageant par ses fleurs une huile essentielle d'odeur plutôt désagréable. La difficulté de recueillir celle-ci réside moins dans la rareté de la plante elle-même que dans le temps très long que met la plante à donner des fleurs, un siècle environ.

Un pied a fleuri abondamment au Jardin Marengo à Alger, en 1953, soit au cours de l'un de mes séjours de longue durée en Afrique du Nord. C'était, semble-t-il, le premier cas observé de floraison nord-africaine. Or c'est aux environs de 1834 que les condamnés militaires du Fort-Neuf, sous la direction du Colonel Marengo, établirent le jardin d'agrément dit Jardin Marengo, lequel paraît avoir succédé à un jardin d'horticulture maraîchère pour les besoins du premier corps expéditionnaire. La floraison du pied de *Furcræa gigantea* se situerait donc autour de cent ans après sa plantation, le jardin assez sommairement aménagé en plantation d'agrément ayant été remis à l'autorité civile le 22 juin 1847. Les corolles d'un ivoire verdâtre exhalent un parfum assez désagréable qui a attiré mon attention ; les fleurs en panicule sont

au nombre de 1 200 à 2 000 selon la vigueur de la plante. Mille fleurs pèsent environ 302 g. La quantité recueillie ne nous permettant pas de procéder à une analyse offrant quelque intérêt, nous avons demandé à nos correspondants américains de nous en obtenir une masse suffisante. Nos recherches ont porté finalement sur 7 kg de fleurs, avec un rendement en absolue de 0,04 ‰ du poids frais.

L'essence obtenue prend au bout de quelques jours une légère coloration jaune. Les caractéristiques sont : D_{15} 0,882; P. R. + 35°; I. R. 1,330; I. ac. 1,9; I. sap. 22; I. acétyl. 33. Le pouvoir rotatoire provient notamment du bornéol.

Les autres principaux constituants sont :

le *santène*, C_9H_{14}, caractérisé par son α-nitrosochlorure F 106°,5 cristallisant en aiguilles bleues; par son tribromure F 74°, par sa semicarbazone F 216°, après oxydation par le permanganate en solution acétonique; le carbure, prépondérant, donne à l'essence son odeur particulière;

le *dl-limonène*, $C_{10}H_{16}$, caractérisé par ses dichlorure F 51°, dibromure F 64° et diiodure F 79°,5, tétrabromure F 123°,8.

l'aldéhyde, *aldéhyde duodécylique*, $C_{12}H_{24}O$, caractérisé par sa semicarbazone F 105° et 2.4-dinitrophénylhydrazone F 107° et *p*-nitrophénylhydrazone F 91°, toutes données conformes à celles qui concernent ledit aldéhyde.

(*) Séance du 30 avril 1956.

PHYTOCHIMIE. — *Sur le saponoside du* Randia dumetorum *Lamk.* Note de MM. **I. Prasad Varshney** et **Charles Sannié**, présentée par M. Roger Heim.

La pulpe du fruit du *Randia dumetorum* Lamk., du Nord de l'Inde donne par extraction alcoolique une saponine incolore qui, par hydrolyse, fournit de l'acide oléanolique, une molécule de glucose, une de fructose, une de xylose et probablement deux molécules d'acide glycuronique. Le péricarpe contient du glucose et du fructose libres, la pulpe du glucose, du fructose et du saccharose, et les graines du saccharose.

Le *Randia dumetorum* Lamk. est une Rubiacée commune aux Indes et largement utilisée en médecine indienne comme émétique et antidysentérique [1], et comme poison de pêche.

M. Vogtherr [2] trouva que cette plante contenait, en plus d'autres substances, un saponoside, F 250°, donnant à l'analyse 55,52 % de C, 8,72 % de H et 35,72 % d'O. Par hydrolyse, il obtint une génine et deux glucides dont les osazones fondaient à 166-167° et à 176-177°.

Récemment J. Gedeon [3] parvint à en isoler, avec un rendement de 2 à 3 %, deux produits. L'un, obtenu par extraction alcoolique, fond à 260°; l'autre, isolé par extraction aqueuse, fond à 289-290°. Il pense que l'un est un saponoside et l'autre une prosapogénine. Tous deux fournissent par hydrolyse totale la même génine : l'acide oléanolique.

Ayant pu nous procurer les fruits de cette plante en provenance de Pradeish (Inde), nous avons étudié sa teneur en glucides et en saponoside. Très récemment, le résumé d'un article [4] sur ce saponoside est parvenu à notre connaissance, d'après lequel les glucides liés à l'aglycone étaient du glucose, du fructose et de l'acide glycuronique dans les proportions 1:3:3. Comme nos recherches ne sont pas en accord avec ces résultats, il nous a semblé souhaitable de les publier immédiatement.

Les fruits du *Randia dumetorum* Lamk. fournissent 53 % de péricarpe et 47 % d'une masse qui, à son tour, peut être divisée en 60 % de graines et 40 % de pulpe.

Études des glucides libres. — Les glucides libres furent isolés par extraction à l'alcool à 70°, puis identifiés par chromatographie sur papier (Whatman n° 1), avec les mélanges de solvants : butanol : éthanol : eau (4 : 1, 1 : 1), 9, butanol : acide acétique : eau (4 : 1 : 5) et butanol : benzène : pyridine : eau (1 : 5 : 3 : 3). Les révélateurs utilisés furent le phosphate acide d'aniline, le phosphate de *p*-anisidine, et, spécialement pour les céto-hexoses, l'urée-acide chlorhydrique. Avec une dnrée variant de 12 à 36 h et en utilisant à la fois les techniques ascendante et descendante, les résultats, identiques, sont indiqués ci-dessous :

	Glucose.	Fructose.	Xylose.	Saccharose.	Acide glycuronique.
Graines	—	—	—	+	—
Pulpe	+	+	—	+	—
Péricarpe	+	+	—	—	—
Saponoside (pour rechercher les impuretés glucidiques)	—	—	—	—	—
Glucides (après hydrolyse du saponoside)	+	+	—	—	+
Extrait aqueux de la pulpe après extraction alcoolique	—	—	—	+	—

Étude du saponoside. — Après dégraissage de la pulpe à l'éther de pétrole léger, puis extraction à l'alcool à 95°, on obtient, avec un rendement de 8 %, un saponoside fondant à 258-260°. Des purifications répétées élevaient le point de fusion à 288-290°, et finalement, après nouvelles purifications à l'éther, au butanol et à l'éthanol, le saponoside est incolore et charbonne sans fondre.

Son analyse correspond à : C % 52,89; 52,80; H % 7,34; 7,41; Cendres % 8,4; 9,0. Par acétylation avec la pyridine et l'anhydride acétique, il fournit un dérivé acétylé incolore, F 165-168°. Analyse : C % 59,75; 60,27; H % 7,42; 7,57.

La désacétylation par la soude à la température du laboratoire, puis neutralisation avec une résine (nekrolithe RAZ) redonne le saponoside.

Après épuisement à l'eau de la pulpe extraite à l'alcool, on obtient des tests positifs correspondant à de petites quantités de saponoside, mais tous les essais pour l'isoler furent vains. Cet extrait aqueux renferme des glucides libres, identifiables par chromotographie sur papier.

Hydrolyse du saponoside. — Par hydrolyse acide, ce dernier fournit une génine identifiée à l'acide oléanolique, et 34 % de glucides, dosés par la méthode de G. Bertrand. Mais il est possible que ce dosage ne corresponde pas à la totalité des glucides du liquide d'hydrolyse.

Dans la solution des glucides, après neutralisation au carbonate de baryum et avec une résine type échangeur d'anions à ammonium quaternaire (amberlite IRA 400), on peut identifier quatre glucides par chromatographie sur papier. La présence de la lactone de l'acide glycuronique a été observée dans la fraction glucidique obtenue par hydrolyse chlorhydrique, puis évaporation sur soude dans le vide. Cette lactone se forme sans doute au cours de l'hydrolyse de l'acide glycuronique, mais elle est absorbée par le carbonate de baryum au cours de la neutralisation. Cette hypothèse a été confirmée par hydrolyse, neutralisation et chromatographie de la glycurone.

La chromatographie quantitative sur papier des glucides, suivie d'un dosage colorimétrique [5] donne 21,1 % de glucose et 17,1 % de xylose. Le fructose et l'acide glycuronique furent estimés par différence. Le saponoside contient une molécule de glucose, une molécule de xylose, et trois molécules d'acide glycuronique et de fructose. Il est probable, d'après l'intensité des taches en chromatographie, qu'il y a deux molécules d'acide glycuronique pour une de xylose.

Le saponoside du *Randia dumetorum* est donc formé par la combinaison d'acide oléanolique avec ces cinq molécules de glucides.

(1) Kirtikar et Basu, *Indian Medicinal Plants*, 1918, p. 648.
(2) *Arch. Pharm.*, 232, 1894, p. 489.
(3) *Arch. Pharm.*, 285, 1952, p. 127.
(4) Yan-Tung Lin, Tung Bin-Lo et Wun-Ten Tai, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1, 2e série, 1954, p. 57; d'après *Chem. Abstr.*, 1956, p. 188.
(5) J. Blass, M. Macheboeuf et G. Nunez, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 130.

PHYTOCHIMIE. — *La thévéfoline et la thévénériine, digitaliques mineurs nouveaux des graines de* Thevetia neriifolia *Juss.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

La portion la plus importante des poisons digitaliques contenus dans les graines de *Thevetia neriifolia* est constituée par la thévétine (1) $C_{42}H_{66}O_{18}$. Lorsqu'on fait fermenter ces graines sous l'action des enzymes de la plante,

la thévétine initiale disparaît pour faire place à la nériifoline $C_{30}H_{46}O_8$, qui prend naissance à partir de la thévétine par perte de deux molécules de glucose ([2]). A coté de la nériifoline, on trouve toujours de la monoacétylnériifoline (vénéniférine) et de petites quantités d'autres hétérosides digitaliques que nous nous sommes proposé d'isoler.

Voici la technique utilisée : après élimination des lipides par l'éther de pétrole, les graines pulvérisées sont triturées avec leur poids d'eau; la pâte obtenue est alors abandonnée en vase clos à 37°. Au bout d'une semaine on sèche à 100°, pulvérise, et extrait longuement au méthanol; après distillation du méthanol le résidu est dissous dans 4 volumes d'eau ; on épuise la solution aqueuse obtenue avec 5 volumes de chloroforme. La solution chloroformique est alors séchée puis chromatographiée sur alumine.

En éluant par du chloroforme pur, puis par du chloroforme contenant 1, 2, 5, 10 puis finalement 20 % de méthanol, nous avons obtenu cinq composés cristallisés différents :

Un stérol F 136-138° (C, 83,9; H, 12,1) qui est précipitable par la digitonine et qui donne un dérivé monoacétylé F 130° (C, 81,1; H, 11,4). La teneur en stérol, est d'environ 0,5 °/₀₀.

Ce stérol, qui ne préexiste pas dans les graisses non fermentées provient sans doute de l'hydrolyse fermentaire d'un hétéroside. Il n'a pas été autrement étudié.

2° La monoacétylnériifoline.

3° La nériifoline (6 à 8 % du poids des graines dégraissées).

4° La thévéfoline (0,15 %).

5° La thévénériine (0,45 %) F 239° $[\alpha]_D^{20}$ — 46,5 ($CHCl_3$).

Le rendement en acétylnériifoline est variable, ce corps paraissant se désacétyler lentement au cours de la fermentation. L'échantillon obtenu fondait à 230° (avec éventuellement un premier point de fusion à 148°) $[\alpha]_D^{20}$ —84 ($CHCl_3$).

Il est remarquable que le rendement en nériifoline peut atteindre 8 % alors qu'on n'obtient la thévétine qu'avec un rendement de 4 % à partir des graines non fermentées, ce qui suppose que les graines de Thévetia contiennent une source de nériifoline autre que la thévétine. La nériifoline fond vers 175°, se solidifie à nouveau pour fondre définitivement vers 230° $[\alpha]_D^{20}$ —53 (CH_3OH).

La thévéfoline F 260 $[\alpha]_D^{20}$ — 66,3 (CH_3OH) cristallise de l'alcool dilué, en fines aiguilles, peu solubles dans l'éther acétique, mais très solubles dans le chloroforme. Elle correspond à la formule $C_{30}H_{46}O_8$ (calculé %, C 67,4; H 8,7; trouvé %, C 67,2; H 8,6).

Hydrolysée par le réactif de Kiliani elle conduit à une génine amorphe et à un ose qui, acétylé en présence de pyridine, puis de chlorure de zinc ([3]) fournit le triacétyl αL thévétose.

On a d'ailleurs vérifié la présence de thévétose par chromatographie sur papier.

La thévéfoline est donc formée par l'union d'une molécule de thévétose avec une génine isomère de la digitoxigénine; elle contient un groupe méthoxyle (OCH_3, calculé %, 5,7; trouvé %, 5,6) elle ne contient pas de groupe acétyle ([4]).

Elle donne aisément par les méthodes habituelles une diacétyl-thévéfoline $C_{32}H_{40}O_{10}$ (calculé %, C 66,0; H 8,1; trouvé %, C 65,8; H 8,3) F 184° $[\alpha]_D^{20} - 82,4$ ($CHCl_3$).

L'isothévéfoline (calculé %, C 67,4; H 0,7; trouvé %, C, 67,3; H 8,9) s'obtient par isomérisation de la thévéfoline sous l'action de la potasse alcoolique F 194° $[\alpha_D^{20}] - 64,7$.

La thévénériine cristallise de l'alcool dilué en gros prismes qui s'effleurissent à l'air et qui sont peu solubles dans le chloroforme. L'analyse lui assigne la formule $C_{30}H_{46}O_9$ (calculé %, C 65,4; H 8,4; trouvé %, C 65,3; H 8,6). Les dérivés acétylé et benzoylé n'ont pu être obtenus à l'état cristallin; par contre l'isothévénériine $C_{30}H_{46}O_9$ (calculé %, C 65,4; H 8,4; trouvé %, C 65,0; H 8,5) F 236° se forme sans difficulté par la méthode habituelle. La diacétylisothévériine $C_{32}H_{40}O_{10}$, F 234° cristallise aisément.

La thévénériine contient un groupe méthoxyle (OCH_3 5,5; calculé %, 5,6) elle ne contient pas de reste acétyle.

Par hydrolyse elle fournit une génine amorphe et du L Thévétose.

Le Docteur K. K. Chen a bien voulu déterminer la toxicité des deux digitaliques nouveaux. Les essais ont été faits dans chaque cas sur 10 chats. La dose léthale, en milligrammes par kilogramme d'animal est de $0,2823 \pm 0,0125$ pour la thévéfoline et de $0,1141 \pm 0,0065$ pour la thévénériine.

(1) K. K. Chen et A. Ling Chen, *J. Biol. Chem.*, **51**, 1934, p. 231.
(2) M. Frèrejacque, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 645.
(3) M. Frèrejacque, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 127.
(4) M. Frèrejacque, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1804.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Inhibition externe étudiée par la méthode électrocorticographique sur l'animal (Lapin).* Note (*) de Mme **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La signification des diverses modifications des tracés sous l'effet d'une stimulation périphérique nouvelle, et particulièrement l'aplatissement de ces tracés, est actuellement l'objet de vives discussions. Certains auteurs pensent en effet avoir apporté la preuve que cet aplatissement est la manifestation d'une excitation corticale ([1]). Cette opinion semble même assez généralement admise. Cependant, dès 1954 ([2]) nous avons prouvé par des expériences très précises que la baisse des ondes α sur le tracé électroencéphalographique au

moment de l'action d'un stimulus, représente l'effet de l'induction négative s'étendant sur une région plus ou moins importante du cortex, du fait de l'excitation directe provoquée par ce stimulus en un point déterminé. Cette induction négative a été identifiée par Pavlov à l'inhibition externe.

D'autre part, nous avons toujours observé l'apparition de l'inhibition protectrice supramaximale quand une stimulation trop intense survenait brusquement. Cette inhibition était considérée par Pavlov comme une inhibition externe, et c'est plus précisément cette inhibition supramaximale qui a fait l'objet de notre étude. Nous avons constaté son apparition chez tous nos lapins, et celle-ci se présentait sous différents aspects suivant le niveau du plafond d'excitation de l'animal. Nous envisagerons ici le cas des sujets à plafond élevé qui présentent le tableau le plus complet de l'inhibition. Nos observations portant sur 16 lapins, ont été échelonnées sur 18 mois. La méthode employée était celle décrite par Nicolas A. Popov [3].

Sur la figure, sont rassemblés plusieurs tracés électrocorticographiques correspondant aux diverses phases de l'inhibition. Il s'agit de tracés pris sur plusieurs animaux, car l'observation de toutes les phases d'inhibition chez le même animal, exigerait un long examen ininterrompu, impossible à réaliser chez le même Lapin.

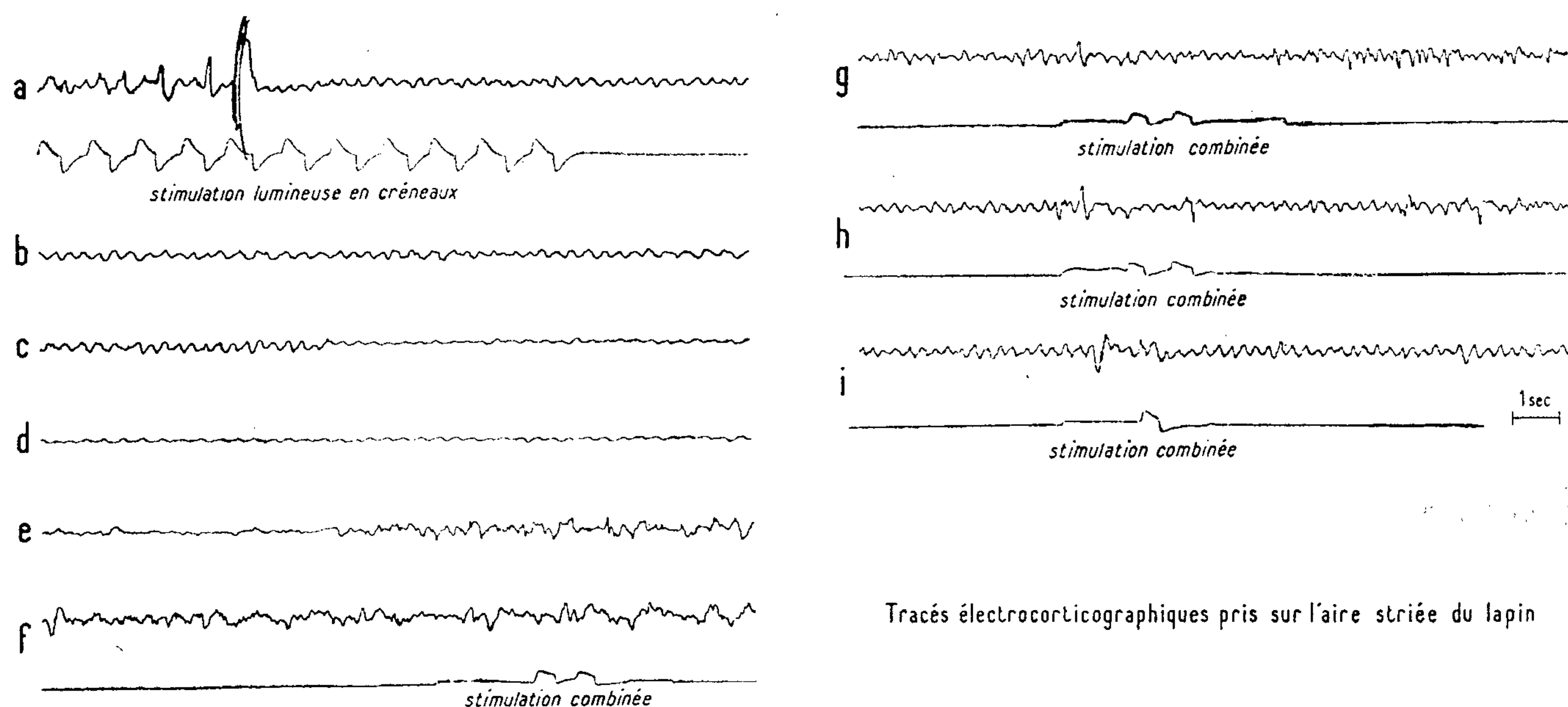


Figure représentant les différentes « phases de sommeil » se succédant au cours de l'inhibition supramaximale (*Cf.* texte p. 2399).
Stimulation combinée : son modéré d'une flute suivi d'un ou de deux éclats lumineux.

Nous avons utilisé une forte stimulation lumineuse en créneaux. L'excitation qu'elle provoque est si intense que le plafond de l'animal est dépassé et qu'intervient une inhibition supramaximale. Le passage de l'état d'activité normale à celui d'inhibition profonde, est marqué par un accident brusque révélant que l'excitation atteint la limite maximum supportable par le sujet et que le plafond d'excitation est dépassé (ligne *a* de la figure). Ce phénomène se

répétant toujours le même chez différents lapins, nous l'étudierons en détail dans un prochain article, pour ne nous attacher ici qu'à l'inhibition qui suit son apparition.

L'aspect de l'inhibition survenue donne lieu à un tracé très caractéristique constitué de petites ondes lentes, très régulières. Nous n'avons pas pu obtenir de désinhibition, les stimulations diverses laissant le tracé immuable. Cette phase d'inhibition est la plus profonde et répond à l'excitation la plus intense que peut supporter l'animal (*fig.*, lignes *a*, *b*, *c*). Ces petites ondes, très régulières peuvent revêtir des aspects un peu différents dépendant de causes diverses mais un tracé donné reste toujours extrêmement monotone. Nous l'avons appelé « tracé mort ».

Ensuite, nous avons observé les tracés sans donner de nouvelles stimulations. Dans la plupart des cas, nous avons observé la transformation de ces ondes régulières d'inhibition profonde, en un aplatissement du tracé. Cet aplatissement peut également présenter quelques nuances : soit l'aspect tout à fait plat, soit les ondes allongées et plates finement dessinées. Cet état correspond, pensons-nous, à l'état de sommeil (*fig.*, lignes *c* et *d*). Peu après, ce tracé fait place à un tracé d'activité corticale spontanée (*fig.*, ligne *e*). On pourrait alors penser que l'inhibition a disparu. Mais une stimulation donnée à ce moment reste sans réponse, le tracé n'étant pas modifié (*fig.*, ligne *f*). L'analyse de ce phénomène nous permet de conclure qu'un tel aspect correspond à la phase paradoxale profonde. En effet, nos observations nous ont amené à penser que le tracé de l'activité corticale spontanée représente la réponse aux stimuli les plus faibles, ceux qui animent en permanence le cortex. Ainsi, pour ces seuls stimuli, nous observons une réponse pendant cette phase, tout autre stimulus restant sans effet.

La ligne *g* de la figure est un exemple de la phase paradoxale moins profonde, marquée non seulement par l'existence d'oscillations spontanées, mais encore par la possibilité de réponse à la stimulation sonore conditionnée auparavant (stimulus moyen) tandis que la lumière (stimulus fort) reste encore sans effet. Ceci rappelle exactement les phénomènes observés par Pavlov sur les animaux au cours de la phase paradoxale. A la ligne suivante *h*, le tracé commence à réagir à la stimulation lumineuse. Cette réaction est normalement exprimée sur la ligne *i*.

Nous voyons que cette inhibition protectrice parcourt les différentes « phases de sommeil » établies par Pavlov, mais dans l'ordre inverse. Les réponses que nous obtenons chez l'animal sont comparables à celles que nous avons obtenues en 1954 chez l'Homme par la méthode tout à fait différente des images consécutives.

Chez l'animal en effet, l'aplatissement des tracés électriques traduit, comme chez l'Homme, la présence d'une des phases de l'inhibition. En outre, les phases paradoxales profonde et moins profonde observées chez l'animal

correspondent avant à l'inhibition sous-liminaire mise en évidence chez l'Homme. En effet, on observait chez celui-ci une réapparition du tracé d'activité spontané alors que la réponse aux stimulations restait plus ou moins abolie, et le retour progressif à l'état habituel. Nos expériences effectuées sur l'animal confirment donc les résultats obtenus chez l'Homme.

Remarquons en dernier lieu que durant l'induction négative, nous n'avons jamais constaté une inhibition plus profonde que celle traduite par l'aplatissement du tracé qui dure alors quelques secondes seulement pour passer rapidement à la phase paradoxale et revenir à l'état initial. Dans nos expériences sur l'induction négative, nous n'avons pas observé les petites ondes lentes et régulières d'inhibition profonde signalées plus haut. C'est dire que l'inhibition par induction négative survenant constamment dans la vie courante, n'est pas une inhibition très profonde.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) Morouzzi, et Magoun *E. E. G. Clin. Neurophysiol*, I. p. 455; Morouzzi, Brokhart, Niemer et Magoun, *Clin. Neurophysiol*, 1950, II p. 29.

(2) C. Popov, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1895,

(3) N. A. Popov, *Année Psychologique*, 1947-1950, I p. 132-147; II p. 97-127; III p. 223-299; IV p. 121-136.

(4) Pavlov, *Leçon sur les hémisphères cérébraux*, 1927, Moscou.

ENDOCRINOLOGIE. — *Fluctuations cycliques du pouvoir thyréostimulant de la préhypophyse chez le rat entier ou castré.* Note (*) de MM. **Claude Aron**, **Léopold Asch** et **Robert Gandar**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours d'une période allant du mois de novembre 1954 au mois de février 1956, on a mis en évidence des fluctuations cycliques du pouvoir thyréotrope de la préhypophyse, s'effectuant, dans le même sens, chez le rat mâle entier ou castré.

Des expériences visant à comparer l'activité thyréostimulante de l'animal entier à celle du castrat nous ont permis de dépister des fluctuations cycliques du pouvoir thyréotrope de la préhypophyse chez le Rat.

Méthode expérimentale. — Le pouvoir thyréotrope de la préhypophyse de rats mâles de race Wistar, entiers ou castrés depuis 2 à 4 mois et pesant de 120 à 330 g, a été éprouvé à des périodes différentes de l'année. Chaque expérience a comporté l'administration sous-cutanée, à un cobaye-femelle de 200 à 400 g, d'une dose unique correspondant approximativement à un lobe de préhypophyse, finement broyé et mis en suspension dans du sérum physiologique (1). Les quantités injectées ont varié de 1 à 4 mg, pour les entiers, et de 2 à 5 mg, pour les castrats. En chaque cas, l'activité thyréotrope de la préhypophyse du Rat a été appréciée en comparant, à un lobe thyroïdien-témoin, prélevé chez le cobaye « receveur », au début de l'expérience, le lobe

thyroïdien restant extirpé, 36 h plus tard, lors de l'autopsie. Elle a été exprimée en unités-Cobaye ([2]), ([3]) et rapportée, pour chaque rat « donneur », à 1 mg de préhypophyse fraîche.

Résultats expérimentaux. — Nous avons calculé, afin de comparer les différentes séries les unes aux autres, l'activité thyréostimulante moyenne par milligramme de préhypophyse, pour chaque série de rats mâles entiers et de rats mâles castrés.

Nous avons également calculé, pour chaque groupe, la déviation standard de la moyenne.

Le tableau I révèle que l'activité thyréostimulante préhypophysaire a présenté, tant chez les entiers que chez les castrats, d'amples fluctuations au cours de nos observations.

TABLEAU I.

Période des expériences.	Rats mâles entiers. Nombre d'animaux.	Rats mâles entiers. Pouvoir thyréotrope moyen par mg de préhypophyse, en unités-Cobaye, et déviation standard de la moyenne.	Rats mâles castrés. Nombre d'animaux.	Rats mâles castrés. Pouvoir thyréotrope moyen par mg de préhypophyse, en unités-Cobaye, et déviation standard de la moyenne.
I. Nov. 1954-janv. 1955.	11	33 ± 3,37	–	–
II. Mars-juin 1955	13	17,7 ± 2,29	13	11,7 ± 1,42
III. Juillet 1955	10	7,5 ± 2,45	10	2,0 ± 0,92
IV. Sept.-oct. 1955	9	18 ± 3,81	9	8,1 ± 1,79
V. Nov.-déc. 1955	11	22 ± 2,72	12	16,7 ± 2,21
VI. Janvier 1956	8	16 ± 2,58	8	6,4 ± 1,25
VII. Février 1956	8	21 ± 3,38	7	18,2 ± 2,49

Analyse des résultats. — 1° L'analyse de nos résultats par le test t de Student montre (tableau II) que les écarts entre les moyennes relatives aux diverses périodes comprises entre novembre 1954 et novembre 1955 se révèlent, tous, très significatifs ($P < 0,01$) et que les fluctuations observées, d'un mois à l'autre, pendant l'hiver 1955-1956, ne sont statistiquement significatives que chez les castrats.

TABLEAU II.

Périodes expérimentales comparées.	Rats entiers. Écarts entre les moyennes, en unités-Cobaye.	Rats entiers. t.	Rats entiers. P.	Rats castrés. Écarts entre les moyennes, en unités-Cobaye.	Rats castrés. t.	Rats castrés. P.
I et II	− 15,3	3,6	< 0,01	–	–	–
II et III	− 10,2	3	< 0,01	− 9,7	2,9	< 0,01
III et V	+ 14,5	3,9	< 0,01	+ 14,7	5,7	< 0,01
V et VI	− 6	1,5	> 0,10	− 10,3	3,5	< 0,01
VI et VII	+ 5	1,1	> 0,10	+ 11,8	4,4	< 0,01

2° Bien que les fluctuations, ci-dessus notées, aient affecté, jusqu'à présent, un caractère saisonnier, nous estimons que le recul dont nous disposons n'est pas suffisant pour affirmer leur constance chronologique.

3° Le calcul du coefficient de corrélation montre qu'il existe un lien entre les variations concomitantes de l'activité thyréostimulante préhypophysaire chez le rat entier ou castré ($r = 0,926$).

4° Il importe de souligner que, d'une période à l'autre, les fluctuations du pouvoir thyréotrope, rapportées au poids de la préhypophyse totale, sont dans un sens comme dans l'autre, beaucoup plus amples chez le castrat que chez l'entier. Car elles apparaissent déjà plus marquées, dans l'ensemble, chez le castrat, lorsqu'on les rapporte au milligramme de préhypophyse. Or, l'on sait qu'après castration la préhypophyse du rat mâle subit un net accroissement pondéral. Il s'ensuit, comme nous le développerons ailleurs, que le contenu en thyréostimuline de la préhypophyse du rat castré, est, selon les périodes, soit supérieur, soit inférieur à celui de l'entier.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) Il importe de noter que la thyroïde du Cobaye offre, au cours de l'année, une sensibilité constante à la thyréostimuline expérimentalement administrée.

(2) M. Aron, *Rev. Franç. Endocrinol.*, 8, 1930, p. 472.

(3) M. Aron, *C. R. Ass. Anat.*, 35, 1934, p. 7.

ÉLECTROCARDIOLOGIE. — *Conditions d'application de la vectocardiographie spatiale.* Note (*) de M. **Renaud Koechlin**, présentée par M. Louis Bazy.

Les vectogrammes de Jouve et ceux des trois bipolaires thoraciques symétriques correspondantes, concordent à T près avec ceux du tétraèdre de Wilson rectifié (sagittale) postérieure décalée en symétrique de celle de Jouve, et tarages par interprétation vectorielle (B/DI : 1 à 1,8). Concordances périphériques exactes malgré respiration (sauf DII vers + 55°), pour tarages VF/DI variables : 1,7 à 2,2 ou *a*VF/DI : 1 à 1,6.

Considérant les différences de potentiels enregistrées à la surface du corps humain par le cardiologue, le physicien se trouve en présence d'un volume conducteur contenant plusieurs forces électromotrices qu'il s'agit de caractériser. De l'analyse de cette répartition entre des points définis par des relations d'arcs, la théorie physique du cas général ne permet pas de préciser la nature et la disposition de ces sources.

P. Rijlant m'a conseillé d'indiquer une liaison entre les conceptions physiques et les résultats d'expériences; il traduit ainsi mon hypothèse de travail : « les écarts d'arcs permettent de définir des conditions de symétrie qui autorisent des opérations de conversions trigonométriques ».

Des objections de principe peuvent être soulevées par des résultats décrits dans mes précédentes Notes (1), (2), (3); voici quatre réponses :

1° Les concordances observées ne sont pas dues à un couplage électrique

par l'étoile de Wilson, puisqu'on peut éliminer la borne commune et retrouver les mêmes concordances en utilisant d'autres dérivations, telles que les bipolaires composées des paires d'unipolaires symétriques.

2° L'emploi d'une verticale commune entre vectocardiogrammes précordiaux directs et vertocardiogrammes azimutaux calculés est licite puisque les critères de perspective se rapportent exclusivement aux composantes horizontales à analyser.

3° Le principe de la projection suppose l'existence de dérivations parallèles donnant des composantes de morphologies équivalentes. La plupart des dérivations électriquement parallèles ne le sont pas géométriquement, et réciproquement. Cette qualification inadéquate, écart entre axes géométrique et de projection, est due à l'excentrement du cœur.

4° Le choix initial de points particuliers qui satisfont aux conditions de symétrie n'est pas une pétition de principe, elle n'implique pas la continuité des relations trigonométriques. Cette continuité ne se vérifierait pas si l'évolution électrique était incompatible avec l'image des projections d'une seule force électromotrice globale. Le vectocardiogramme frontal de Wilson et Johnston synthétise les électrocardiogrammes de D 1, D 2 et D 3 sensiblement à « commune échelle », tandis que les vectocardiogrammes horizontaux et précordiaux synthétisent les électrocardiogrammes thoraciques selon des « échelles variables ».

En conséquence, la vectocardiographie est fondée sur une construction géométrique de proportion qui est une représentation valable d'une distribution de potentiels de surface; elle fait abstraction de ce qui se passe réellement à l'intérieur du thorax. Elle suppose que la géométrie du système conducteur à étudier est relativement simple et que la répartition des courants à l'intérieur de ce volume, qui est doté de plusieurs axes de symétrie, est elle-même relativement simple.

Le principe de la vectocardiographie étant ainsi acquis, son extension pratique se heurte aux écarts et incompatibilités parfois relevés entre des documents provenant de méthodes différentes. Je définis en quatre points ce problème d'application; parmi ces méthodes il faut chercher :

a. Les éléments des techniques d'enregistrement qui sont compatibles;

b. Les données techniques qui conduisent à des divergences;

c. Les rectifications éventuelles à suggérer pour chacune des méthodes préconisées, en respectant leur originalité dans la mesure du possible;

d. La nature et la grandeur des distorsions admissibles sur des tracés géométriquement compatibles, sans compromettre l'interprétation médicale.

Je repère l'orientation de l'axe de projection électrique d'une dérivation quelconque, soit par l'alidade, soit par l'alignement des emplacements qui donnent de part et d'autre du thorax les électrocardiogrammes concordant et en miroir de celui de la dérivation (extension de la méthode Jouve).

J'ai constaté parfois un léger décalage de l'axe de projection de la D 1 vers le haut et l'arrière à gauche; les emplacements témoins sont décalés de 0 à environ 10 % du diamètre du thorax (soit 0° à —5° ou —10°, après stabilisation). J'ai utilisé la D 1 comme transversale de référence, anatomiquement définie et reproductible sans ambiguïté, parce que son axe est plus stable que ceux des unipolaires thoraciques.

Les périgrinations du centre électrique apparent peuvent dépasser 4 à 6 cm en respiration profonde et provoquer des écarts de 20 à 40° entre des unipolaires électriquement symétriques au repos. Ces écarts ont été réduits de 1/3 à 2/3 pour la transversale bipolaire thoracique centrale qui relie les unipolaires symétriques ($V6_0 + V6R_0$). Cette observation paraît transposable au bénéfice de la sagittale centrale ($V2_0 + V2P_0$).

La méthode de Jouve Buisson et Bergier, appliquée intégralement avec retouches en cours de séance, donne des documents compatibles en respiration normale. Les coefficients de tarages varient dans des rapports de 1 à 4 selon les sujets, et de 1 à 2 pour un même sujet. Le réglage individuel par interprétation vectorielle préconisé est donc nécessaire; il a effectivement l'avantage de confirmer la validité des documents.

Une dualité gênante des transversales qui conviennent aux concordances angulaires précises, frontales et horizontales, n'a été observée qu'exceptionnellement; même dans ce cas, le caractère des documents n'était que peu affecté par le choix de l'une ou de l'autre composante.

Les méthodes de Duchosal et Sulzer, et de Grishman, sont géométriquement logiques. Des écarts peuvent apparaître entre les axes géométriques et de projection électrique, pour les verticales dorsales et les sagittales latérales : + 5 à + 15° vers la droite, pour les transversales dorsales : à gauche vers l'arrière et le bas, de l'azimut — 40° au site + 30°; leurs distorsions se limitent aux orientations de la force électromotrice voisine de la perpendiculaire à l'axe décalé, dans le plan du décalage. Les amplitudes sagittales avaient 1/2 à 1/3 de la valeur théorique (disproportions des VCG + H et + S). J'ai obtenu des tracés compatibles, avec tarage vectoriel, en déplaçant les bipolaires jusqu'aux trois axes thoraciques qui passent par le centre électrique apparent; mais ces rectifications ne respectent pas les idées directrices de ces auteurs.

La méthode de Wilson, utilisée par Burch et ses collaborateurs ([4]), peut donner des concordances du vectorcardiogramme frontal mixte à quelques degrés près avec les bipolaires et unipolaires périphériques, même en respiration profonde (mais D2 se situe entre + 60 et + 50°). Le coefficient des tarages VF/D1 varie entre 1,7 et 2,2 sinon les écarts peuvent atteindre 15°; (*a*VF équivaut à VF avec un coefficient 1 à 1,6). La sagittale postérieure (B) localisée anatomiquement conduit parfois à des incompatibilités par distorsions angulaires ou disproportions, et à une onde T trop faible. J'ai obtenu

des documents compatibles, à l'onde T près, avec la sagittale postérieure électriquement symétrique de l'antérieure de Jouve (QRS en miroir), et tarages par interprétation vectorielle, (coefficient B/D1 = 1 à 1,8 et non 1,2). La bipolaire centrale m'a donné de bonnes concordances QRS et T. J'utilise l'emplacement de l'unipolaire thoracique gauche ($+Vx$), concordante avec D1, comme origine des angles pour apprécier les azimuts des précordiales ramenées à l'horizontale.

J'ai établi un parallèle entre des témoins géométriques et des témoins électriques; hormis certains cas (pathologiques caractérisés), les résultats ont justifié les passages entre les conditions électriques et les conditions d'espace. Ensuite, j'ai posé quelques jalons pour aborder les points *a*, *b* et *c* du problème soulevé par l'application pratique. Réparties sur une trentaine de sujets, mes observations sont de nature variée et non systématique; elles ne me permettent pas d'établir des statistiques, mais elles illustrent ma technique d'analyse.

Mon travail a une contre-partie dans les efforts d'autres Écoles qui disposent de vectographes à calculateurs, [par exemple : Milnor, Talbot et Newman à Baltimore ([5]), et Askanas, Ekiel et Kelner à Varsovie]; celles-ci pourraient délimiter les voies à suivre en fonction de l'aspect médical. Quand plusieurs techniques instrumentales donneront des documents cliniquement équivalents, la coordination des méthodes et des doctrines s'amorcera d'elle-même autour des documents rapportés à la courbe spatiale ou au cœur, selon la tendance formulée par Einthoven.

(*) Séance du 30 avril 1956.
([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 252.
([2]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2577.
([3]) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1991.
([4]) G. E. Burch, J. A. Abildskov et J. A. Cronvich, *Circulation*, 7, n° 4, 1953, p. 558.
([5]) W. R. Milnor, S. A. Talbot et E. V. Newman, *ibid.*, p. 545 à 557.

EMBRYOLOGIE. — *Sur l'origine embryologique et la répartition métamérique des cellules neurosécrétrices chez les Araignées.* Note de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On ne connaît que peu de choses sur l'origine embryologique des cellules neurosécrétrices chez les Arthropodes ([1]). Pour trancher le doute qui plane sur l'origine essentiellement nerveuse de ces formations ([2]), ([3]), nous avons entrepris des recherches sur l'embryon de l'Araignée *Dolomedes fimbriatus* Clerck (Pisauridé), où l'étude histologique de séries complètes, appartenant à différents stades, nous a donné les faits suivants :

— Une coupe transversale d'un embryon de 8 jours nous montre les ébauches nerveuses (= épaississements ectodermiques métamériques ven-

traux), surmontées chacune par une paire de sacs coelomiques primaires; la somatopleure de ces derniers est en contact étroit avec la couche périphérique interne des cellules neuroblastiques; après l'inversion, on observe dans chaque segment une désagrégation des deux sacs coelomiques primaires, c'est à ce moment que certaines cellules de leur paroi sont absorbées par les couches de neurones embryonnaires (= neuroblastes), alors en pleine prolifération : ces éléments coeloblastiques, étrangers aux cellules nerveuses ectodermiques, conservent leur individualité et vont être refoulés vers le neuropile où on les retrouve plus tard. Ce sont eux qui donneront les cellules neurosécrétrices du type B [4]. D'autres composants de la somatopleure et de la splanchnopleure vont rester à la surface des ébauches nerveuses et donneront en partie les cellules formant le neurilemme.

Les cellules du type B sont, chez l'adulte, nombreuses au niveau du cerveau et de la partie antérieure du ganglion sous-œsophagien, elles se font de plus en plus rares vers l'arrière de celui-ci; il n'est pas exclu qu'elles soient douées de mouvements amiboïdes, tout au moins pendant leur jeunesse, ce qui expliquerait leur répartition irrégulière.

— Les initiales des cellules neurosécrétrices du type A n'apparaissent qu'après l'inversion; elles naissent à partir de l'ectoderme, juste au moment où le neuromère se sépare de celui-ci (remarquons que pour la partie antérieure du cerveau ceci se passe avant l'inversion). Ces initiales conservent une belle structure banale au milieu des neuroblastes syncytiaux qui les entourent, c'est d'ailleurs cette particularité qui permet de les reconnaître facilement.

La genèse des cellules neurosécrétrices du type A explique la répartition métamérique de ces éléments dans le système nerveux central des Aranéides. Depuis fort longtemps, nous avions observé une distribution segmentaire des îlots neurosécréteurs; l'étude de leur genèse nous permet de souligner ici l'intérêt morphologique de ces formations; on reconnaît en effet chez l'adulte différents îlots de cellules neurosécrétrices qui sont répartis de la manière suivante :

— deux paires d'îlots pour la région optique (l'une à la partie supérieure du ganglion optique, l'autre au niveau du départ des nerfs des yeux latéraux; fréquemment ces deux îlots se soudent en un seul);

— une paire d'îlots pour la région cérébroïde (pouvant se souder aux îlots de la région optique);

— une paire d'îlots très importants à la sortie des nerfs chélicériens (nous les interprétons comme formés par la fusion de deux paires d'îlots : l'un chélicérien et l'autre rostro-frontal = du pont stomodéal);

— une paire d'îlots importants au niveau du ganglion des pédipalpes;

— une paire d'îlots pour chaque ganglion des pattes marcheuses;

— un groupe diffus, assez important, de cellules dans l'écorce ganglionnaire des ganglions abdominaux (= *cauda equina*).

L'étude anatomique détaillée du système nerveux central des Aranéides confirme entièrement les indications fournies par la répartition métamérique des cellules neurosécrétrices.

Deux particularités remarquables des cellules du type A méritent quelques commentaires :

— Bien que d'origine ectodermique (comme les neurones), nous les voyons conserver une structure cellulaire banale chez les jeunes stades; ces cellules ne passent donc pas comme tous les autres neurones par un stade neuroblastique; nous n'avons d'ailleurs jamais pu observer sur ces initiales (comme c'est le cas pour les neuroblastes) le bourgeonnement d'une ramification soit dendritique, soit axonique. Pendant toute la vie libre de l'animal, ces cellules neurosécrétrices conservent une taille plus grande et une membrane plus épaisse que les neurones.

— Nous avons rencontré, chez toutes les Araignées que nous avons étudiées, ces cellules à la périphérie de l'écorce ganglionnaire; ce fait s'explique très bien maintenant que nous connaissons leur genèse. La répartition métamérique des îlots neurosécréteurs prouve que ces cellules ne peuvent pas être comparées aux neurones; en effet, si tout neurone pouvait devenir neurosécréteur (l'hypothèse a été avancée) il n'y aurait que de bien minces chances pour que ceux-ci adoptent une distribution segmentaire régulière, aussi stricte que celle que nous avons pu observer.

Toutes ces raisons nous incitent à rejeter l'interprétation purement neuronique des cellules neurosécrétrices du type A, et à ne voir en elles que des cellules ectodermiques modifiées, étrangères au système nerveux.

(1) E. et B. SCHARRER, *Neurosekretion*, in v. MÖLLENDORFF, *Handbuch der mikroskopischen Anatomie des Menschen*, Berlin, 6, 1954, p. 953.

(2) *Convegna sulla Neurosecrezione*, Publ. della Staz. Napoli, 24 sup., 1954.

(3) B. HANSTRÖM, *Kungl. Fysiogr. Sällsk i Lund*, 24, 1954.

(4) R. LEGENDRE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2255.

ZOOLOGIE. — *Caractères histologiques de l'estomac, de l'œsophage et du canal pneumatique chez l'alevin de* Salmo fario *L.* Note de M. **François Bernard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'œsophage est défini par son épithélium stratifié. A l'éclosion, un épithélium gastrique caractéristique revêt une petite vésicule progastrique sans glandes et le canal pneumatique qui en émane. Le véritable estomac glandulaire n'existe pas et se développera seulement lors de la résorption du vitellus.

La description classique du tube digestif des Poissons utilise, par analogie

avec la nomenclature établie pour les Vertébrés supérieurs, les termes de pharynx, œsophage, estomac, intestin, termes qui ont été introduits à la suite de considérations essentiellement morphologiques. En outre, on a l'habitude d'envisager la vessie natatoire comme une émanation de l'œsophage. Pour essayer de préciser la nature et les limites des diverses régions de l'intestin antérieur chez *Salmo fario L.*, j'ai suivi la différenciation du tube digestif au cours de la croissance des alevins sur des séries complètes de coupes longitudinales et transversales.

Peu après l'éclosion, l'alevin de 13 à 15 mm ne s'alimente pas encore. Le tube digestif, rectiligne, commence par un pharynx plein. Puis vient une courte vésicule progastrique, creuse, à épithélium simple et plissé d'où le canal pneumatique, très court, part dorsalement, peu avant son extrémité postérieure qui est limitée par un pylore net. A ce stade il n'y a pas d'estomac fonctionnel, mais on peut déjà reconnaître dans les cellules épithéliales peu différenciées de la vésicule progastrique un type de structure semblable à celui qu'on trouve dans l'estomac véritable différencié.

Après résorption du vitellus, les alevins de 23 mm, qui s'alimentent, ont un tube digestif semblable par la forme et la structure à celui de l'adulte. L'estomac est courbé en forme de J : la longue branche cardiaque et la courbure sont garnies de glandes, dont les cellules très granuleuses se colorent fortement par la fuchsine d'Altmann, tandis que la branche pylorique postérieure et une courte région antérieure qui conserve une forme légèrement renflée (vésicule gastrique antérieure) ne possèdent pas de glandes. Mais, aussi bien dans ces deux régions extrêmes que dans la région glandulaire médiane, il existe un épithélium gastrique constitué d'une couche de « cellules à bouchon » (*Pfropfzellen* de Biedermann) : ces cellules prismatiques, étroitement jointives, ont une région basale de cytoplasme granuleux contenant le noyau, et, au pôle apical, un bouchon muqueux caractéristique, prismatique, homogène, bien limité par la membrane qui est bombée, et fortement colorable en violet par la fuchsine paraldéhyde ou en bleu par l'Azan-bleu de Haidenhain. Il s'agit de cellules muqueuses fermées et non de cellules caliciformes. Le canal pneumatique part d'une profonde crypte dorsale de la vésicule gastrique antérieure : il porte comme celle-ci un épithélium simple, disposé en plis longitudinaux, formé par des « cellules à bouchon » très nettes vers son origine. A mesure que l'on s'en éloigne, vers la vessie natatoire, les cellules deviennent progressivement moins hautes et moins muqueuses, puis même s'aplatissent un peu.

Enfin, à ce stade, la région antérieure est ouverte en un court œsophage, garni d'un épithélium stratifié. Il débouche dans la vésicule gastrique antérieure, où l'on passe très brusquement à l'épithélium gastrique simple.

Discussion et conclusions. — 1° A l'éclosion l'alevin de Truite ne possède

pas d'estomac fonctionnel mais seulement une vésicule progastrique. A la résorption, le véritable estomac glandulaire courbé se développe entièrement aux dépens de la très courte région qui formait le fond de la vésicule progastrique, entre l'ébauche du canal pneumatique et celle du pylore : la région antérieure de la vésicule progastrique subsiste sous forme d'une vésicule gastrique antérieure dépourvue de glandes. Au cours de l'organogénèse les cellules épithéliales gastriques (« cellules à bouchon ») se différencient avant qu'apparaissent les glandes gastriques (1). La présence de « cellules à bouchon » suffit donc à caractériser un territoire histologiquement gastrique qui est plus étendu que la région glandulaire de l'estomac fonctionnel. Toutefois la règle d'Oppel qui définit l'estomac d'abord par ses glandes et secondairement par son épithélium, trop rigide si l'on tient compte de l'histogenèse, reste valable pour caractériser l'estomac physiologiquement fonctionnel.

2° La définition anatomique de l'œsophage ne correspond pas toujours à une structure histologique homogène. Des auteurs récents (Berndt, Weinreb et Bilstad) (2) y distinguent encore une région à épithélium stratifié, une région à épithélium simple, et même des glandes identiques aux glandes artistiques. En accord avec les définitions données par Pictet, Oppel, Rauther, nous estimons que la région œsophagienne doit être limitée à la partie qui possède un épithélium stratifié (avec cellules à mucus caractéristiques, très hautes et à mucus vacuolaire), semblable à l'épithélium buccal et même cutané et donc d'un type ectodermique.

3° Le canal pneumatique apparaît comme un diverticule de la vésicule progastrique, avant que se soit développée la région glandulaire de l'estomac. Il possède à l'origine les caractères histologiques (« cellules à bouchon ») de la région gastrique antérieure.

(1) Opinion en accord notamment avec les travaux de S. Egounoff (*Rev. Suisse Zool.*, 15, 1907) sur *Salmo fario*, et de O. Berndt (*Zool. Jahrb. Iena Anat.*, 64, 1938, p. 437-482) sur l'Anguille.

(2) E. L. Weinreb et N. M. Bilstad (*Copeia*, U. S. A., n° 3, 1955, p. 194-204) : travail sur *Salmo irideus*.

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Sur la préparation de nouveaux thioamides pyridiniques actifs dans la tuberculose expérimentale.* Note (*) de

MM. **David Libermann**, **Maurice Moyeux**, **Noël Rist** et Mme **Françoise Grumbach**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des nouveaux thioamides isonicotiques et picoliques, substitués sur le noyau de la pyridine, ont été synthétisés. Leur pouvoir tuberculostatique a été étudié par ailleurs.

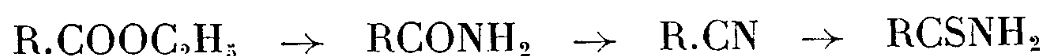
Dans une note récente ([1]), nous avons suggéré que les tuberculostatiques synthétiques, utilisés en clinique, pourraient être divisés en deux groupes, selon le degré de sensibilité de leur activité aux modifications chimiques. L'isoniazide, l'acide *p*-amino-salicylique et la diamino-diphényl-sulfone appartiennent tous les trois à la catégorie des tuberculostatiques presque intangibles. Leurs dérivés actifs n'agissent que par la libération du produit original.

[L'α-méthyl-isoniazide ([2]), aussi actif que l'isoniazide lui-même, et le *p*-amino-salicylate de phényle ([3]), plus actif que le P. A. S., sont les seules exceptions connues jusqu'à présent.]

Les thiosemicarbazones et les thiourées disubstituées appartiennent à la seconde catégorie, puisqu'ils supportent dans des limites assez larges des modifications de leur structure, sans perdre leur activité.

En nous fondant sur les rares éléments disponibles, nous avions émis l'hypothèse que les thioamides appartenaient eux aussi à la seconde catégorie. Pour étayer cette hypothèse sur des bases plus solides, ainsi que pour les raisons exposées tout récemment ([9]) nous avons entrepris la préparation des thioamides isonicotiques et picoliques substitués sur le noyau.

Les thioamides isonicotiques décrits ont été obtenus à partir des nitriles correspondants, par l'action de l'hydrogène sulfuré en présence de triéthanolamine, selon Fairfull et coll. ([4]). Les nitriles étaient préparés par déshydratation, à l'aide d'anhydride phosphorique, des amides, qui provenaient de l'ammonolyse des esters correspondants :



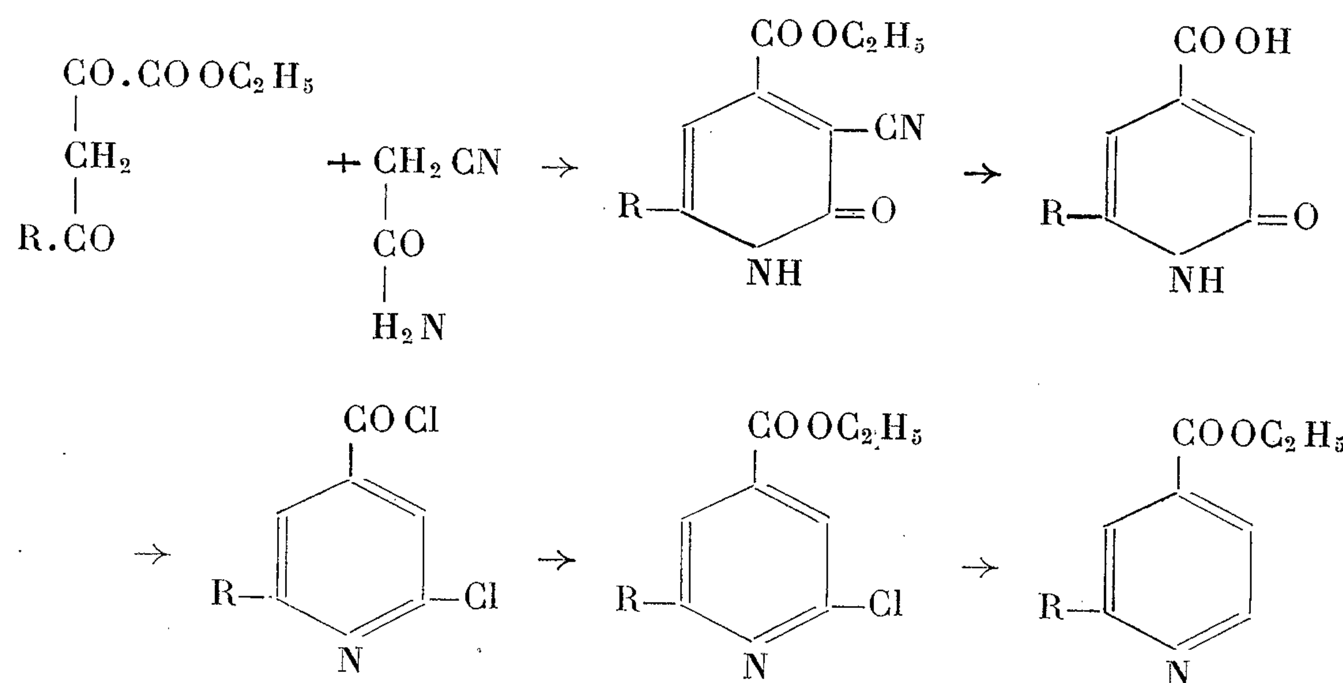
$$R.COOC_2H_5 \rightarrow RCONH_2 \rightarrow R.CN \rightarrow RCSNH_2$$

Les esters α-alcoyl-isonicotiques sont des corps déjà connus, ils ont été préparés dernièrement par Isler et coll. ([5]), qui s'inspiraient de la méthode de A. H. Tracy et R. C. Elderfield ([6]), issue elle-même de l'ancienne méthode de H. H. Sen Gupta ([7]).

Ce procédé comporte la condensation des acylpyruvates d'éthyle avec le cyanacétamide, qui conduit aux alcoyl-6 carbéthoxy-4 cyano-3 pyridones-2. Ces dernières sont saponifiées et décarboxylées par l'action de l'acide chlorhydrique concentré. Les alcoyl-6 carboxy-4 pyridones-2, par l'action de pentachlorure de phosphore, en présence d'oxychlorure de phosphore fournissent les chlorures des acides alcoyl-6 chloro-2 isonicotiques qui, traités par l'alcool, se transforment en esters correspondants. Enfin, une hydrogénation catalytique, en présence de charbon palladié, conduit aux esters α-alcoylisonicotiques désirés.

Dans le cas de l'α-méthyl-isonicotate d'éthyle, pour en préparer de petites quantités, il s'est révélé plus pratique d'avoir recours à la méthode signalée par Efimovsky et Rumpf ([2]) dans laquelle on décarboxyle, par chauffage

à 285°, l'acide uvitonique (méthyl-6 pyridine dicarboxylique-2.4) en acide α-méthyl-isonicotique, qu'on estérifie ensuite.



Pour préparer l'ester éthyl-5 picolique, nous avons oxydé la méthyl-2 éthyl-5 pyridine (collidine-aldéhyde commercial) par l'oxyde de sélénium, selon la méthode récente de Jerchel et Coll. ([8]) (l'oxydation par le permanganate conduit à l'acide méthyl-2 nicotique).

A partir de 100 g de collidine, nous avons obtenu 46 g d'acide brut.

La purification de cet acide s'étant avérée laborieuse, nous l'avons transformé directement en ester qui a été purifié par distillation.

46 g d'acide éthyl-5 picolique brut sont chauffés 4 h au bain-marie avec 100 g d'alcool absolu et 90 g d'acide sulfurique concentré. On obtient 21 g d'éthyl-5 picolate d'éthyle $É_8$ 143°.

Le thioamide méthyl-6 picolique a été préparé à partir du nitrile méthyl-6 picolique commercial. Le chloro-2 propyl-6 isonicotate d'éthyle était un produit intermédiaire de la synthèse du thioamide α-propyl isonicotique. Nous avons consigné les constantes des produits nouveaux préparés dans le tableau suivant :

	Amides F (°C).	Nitriles F et É (°C).	Thioamides. F (°C).	Thioamides. — Décomp.
α-méthyl-isonicotyl-	163	F 46	190	$C_7H_8N_2S$
α-éthyl-isonicotyl-	131	Non distillé	166	$C_8H_{10}N_2S$
α.*n*-propyl-isonicotyl-	135	$É_4$ 90-95	142	$C_9H_{12}N_2S$
α-isobutyl-isonicotyl-	106	$É_6$ 107-117	153	$C_{10}H_{14}N_2S$
Chloro-2 *n*-propyl-6 isonicotyl-	108	$É_4$ 112-122	128	$C_9H_{11}N_2SCl$
Éthyl-5-picolyl-	151	$É_4$ 115	144	$C_8H_{10}N_2S$
Méthyl-6-picolyl	–	–	106	$C_7H_8N_2S$
Uvitonyl-di-	245	F 92	204	$C_8H_9N_3S_2$

Analyses :

Thioamide α-méthyl-isonicotique	N %	calculé	18,42,	trouvé	18,22
	S	»	21,05,	»	20,55
Thioamide α-éthyl-isonicotique	N	»	16,86,	»	16,54
	S	»	19,27,	»	19,33
Thioamide α-*n*-propyl-isonicotique	N	»	15,55,	»	15,58
	S	»	17,77,	»	17,82
Thioamide α-isobutyl-isonicotique	N	»	14,43,	»	14,36
	S	»	16,49,	»	16,38
Thioamide chloro-2 *n*-propyl-6 isonicotique	N	»	13,05,	»	12,70
	S	»	14,91,	»	14,64
	Cl	»	16,55,	»	16,58
Thioamide éthyl-5 picolique	N	»	16,86,	»	16,80
	S	»	19,27,	»	19,14
Thioamide méthyl-6 picolique	N	»	18,42,	»	18,45
	S	»	21,05,	»	21,03
Dithioamide uvitonique	N	»	19,90,	»	19,52
	S	»	30,33,	»	29,06

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) D. Libermann, N. Rist et F. Grumbach, *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 38, 1956, p. 231.

(2) O. Efimovsky et P. Rumpf, *Bull. Soc. Ch.*, 1954, p. 648.

(3) S. Americano Freire, N. Rist et F. Grumbach, *Ann. Inst. Past.*, 81, 1951, p. 407.

(4) A. E. S. Fairfull, J. L. Lone et D. A. Peak, *J. Ch. Soc.*, 1952, p. 742.

(5) O. Isler, H. Gutmann, O. Straub, B. Fust, E. Böhni et A. Studer, *Helv. Ch. Act.*, 38, 1955, p. 1033.

(6) *J. Org. Ch.*, 6, 1941, p. 70.

(7) *J. Ch. Soc.*, 107, 1915, p. 1347.

(8) O. Ierchel, E. Bauer et H. Hippchen, *Ber.*, 88, 1955, p. 156.

(9) F. Grumbach, N. Rist, D. Libermann, M. Moyeux, S. Cals et S. Clavel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2187.

PARASITOLOGIE. — *Essais d'infestation expérimentale de la Ratte par* Trichomonas vaginalis (*Donné*, 1837). Note de MM. **Raymond Cavier** et **Xavier Mossion**, présentée par M. René Fabre.

L'administration de benzoate d'œstradiol, par voie sous-cutanée, en solution huileuse, à des rattes castrées, permet l'installation durable, dans le vagin de ces Rongeurs, de *Trichomonas vaginalis*, Flagellé strictement adapté à l'espèce humaine.

Agent causal de la trichomonose vaginale, affection gynécologique actuellement très répandue, *Trichomonas vaginalis* (Donné, 1837), est un parasite sténoxène que l'on n'a jamais pu entretenir expérimentalement dans les voies génitales des animaux à l'exception du singe Macaque (*Macacus rhesus*) (2).

Un Flagellé voisin, *Trichomonas fœtus*, découvert par Kunstler en 1897,

dans le tractus génital des Bovidés, a pu être inoculé avec succès dans le vagin de la Lapine (3) et du Hamster (4), animaux chez lesquels il n'a jamais été décrit de *Trichomonas* vaginaux.

Nous avons essayé d'adapter *Trichomonas vaginalis* au vagin de la Ratte. Nos expériences d'infestation ont toujours été conduites de la manière suivante : une fois par jour, pendant trois jours consécutifs, au moyen d'une fine canule de verre stérile, on introduit dans le fond du vagin de rattes de 120 à 150 g, une goutte de culture de *T. vaginalis*, âgée de 48 h (milieu de Dobell et Laidlaw, modifié par R. Deschiens) (1). Des contrôles sont effectués tous les quatre jours, après la dernière inoculation, en examinant au microscope, le produit du lavage vaginal par une goutte de liquide de Ringer tiède, introduite au moyen d'une canule de verre. Dans ces conditions, les résultats ont toujours été négatifs chez les rattes normales (40 animaux), ainsi que chez les rattes castrées (30 animaux).

Nous avons alors pensé qu'un traitement hormonal pourrait favoriser l'installation du Flagellé, par modification des conditions du milieu vaginal, chez la Ratte (cytologie, pH, flore, etc.). Des rattes de 100 à 120 g sont castrées, puis utilisées après un repos de trois semaines et vérification de l'efficacité de la castration, par examen du frottis vaginal. Pendant la durée de l'expérience, chaque animal reçoit quotidiennement, par voie sous-cutanée, une quantité donnée de benzoate d'œstradiol en solution huileuse; huit jours après le début du traitement, les rattes, alors en œstrus permanent, sont inoculées au moyen d'une culture de *T. vaginalis*, comme il a été dit précédemment. Les contrôles parasitologiques, effectués tous les quatre jours par prélèvement vaginal, ont montré que des infestations expérimentales pouvaient être réalisées par ce procédé. Les animaux non encore parasités, sont soumis, immédiatement après le contrôle, à une deuxième et éventuellement à une troisième inoculation, identiques à la première. L'administration d'œstrogène est suspendue après les deux contrôles succédant à la dernière inoculation; les animaux sont ensuite examinés une fois par semaine, jusqu'à disparition des flagellés vaginaux. L'ensemble de nos expériences est résumé dans le tableau ci-joint.

Essais d'infestations vaginales de la Ratte par Trichomonas vaginalis.

Doses de benzoate d'œstradiol en unités inter.	Nombre d'animaux utilisés.	Nombre d'animaux infestés: 1re inoculation.		2e inoculation.		3e inoculation.		Pourcentage d'animaux infectés au dernier contrôle.
		1er contr.	2e contr.	1er contr.	2e contr.	1er contr.	2e contr.	
5......	5	2	2	1	1	1	3	60
10......	5	3	3	2	2	4	4	80
15......	10	4	5	8	–	10	10	100
20......	10	4	5	10	–	7	7	70
25......	10	0	0	3	4	1	1	10
50......	10	0	0	1	1	–	–	10

Conclusions. — 1° L'administration de benzoate d'œstradiol, à la Ratte castrée, permet d'établir, chez cet animal, une infestation expérimentale durable des voies génitales, par *Trichomonas vaginalis*, parasite de l'Homme. Il semble que ce soit là, le premier essai fructueux d'installation de ce Flagellé dans le vagin d'un Rongeur, normalement dépourvu de trichomonas vaginaux.

2° Les doses optimum de benzoate d'œstradiol sont comprises entre 15 et 20 unités internationales, par animal, et par jour.

3° Après cessation de l'administration d'œstrogène, les flagellés persistent chez la plupart des animaux, pendant un temps qui varie de 40 à 76 jours.

4° Il est donc permis de penser que la continuation du traitement conduirait à une adaptation de longue durée, sinon permanente, du parasite, dans le vagin de la Ratte. Ces considérations sont de nature à éclairer la biologie du *Trichomonas*, et à servir de base à l'établissement d'un test pharmacodynamique d'essai *in vivo* des médicaments trichomonacides.

Des recherches sont actuellement en cours, utilisant d'autres substances hormonales naturelles ou synthétiques.

(1) M. L. Lamy, de l'Institut Pasteur de Paris nous a communiqué la souche de *Trichomonas vaginalis* qu'il entretient dans son laboratoire.

(2) R. E. Trussel et S. H. Mc Nutt, *J. Infect. Diseases*, 69, 1941, p. 18.

(3) E. M. Mc Donald et coll., *J. Immunol.*, 59, 1949, p. 295.

(4) F. Kradolfer, *Exp. Parasitol.*, 3, 1954, p. 1.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de divers polypeptides et d'un acide aminé (glycine) sur une solution de collagène* A. Note (*) de Mlle **Suzanne Bazin** et M. **Albert Delaunay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Des polypeptides de poids moléculaire variable ou la glycine, ajoutés en concentration convenable à une solution de collagène A, peuvent, comme le font certains polyosides, précipiter cette protéine. Mais la nature de la réaction qui, cette fois, est en cause paraît difficile à déterminer.

Au cours de Notes précédentes, nous avons étudié l'action d'un extrait de cordon ombilical humain sur une solution de collagène A (1), puis les combinaisons qui peuvent s'établir entre ce collagène et l'acide chondroïtine-sulfurique (2). Nous présenterons, dans ce nouveau travail, les observations que nous avons avons réunies en ajoutant à une solution du même collagène, différents polypeptides et un acide aminé : la glycine.

Matériel utilisé. — 1° *Collagène* A. — Il a été préparé dans les conditions habituelles, celles indiquées par Nageotte (3). Notre solution de collagène, de pH 4,3, contenait environ 1 mg de protéine par millilitre.

2° *Substances précipitantes.* — Nous avons utilisé :

a. Deux polypeptides de faible poids moléculaire : la glycyl-glycine et la diglycyl-glycine (produits du commerce);

b. Des polypeptides de haut poids moléculaire. Ceux-ci ont été préparés par nos soins. Une solution de peptone Vaillant à 20 % est mise à dialyser contre de l'eau distillée jusqu'à élimination des chlorures (environ six jours de dialyse). La concentration des polypeptides macromoléculaires demeurés à l'intérieur du sac est évaluée après dessiccation du liquide; chiffres en général trouvés : de 4 à 5 mg par millilitre.

c. Nous avons eu recours enfin à une glycine commerciale.

OBSERVATIONS. — A. PRÉCIPITATION DU COLLAGÈNE A NORMAL SOUS L'INFLUENCE DE LA GLYCINE ET DE DIVERS POLYPEPTIDES. — 1° *Technique opératoire.* — Les expériences sont faites en tubes avec des solutions préparées extemporanément. Dans la règle ont été ajoutés à 2 ml de la solution de collagène A, 2 ml d'une solution de polypeptides ou de glycine. Les mélanges sont conservés à la température du laboratoire. Leur contenu est examiné au bout de 3 h.

Pour chaque substance précipitante mise en expérience ont été déterminés la concentration active limite, la dose précipitante optimum, la zone de pH où se produit dans le milieu une précipitation, enfin le pH où la précipitation paraît être optimum.

2° *Résultats.* — Ils sont exposés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Substance utilisée pour la précipitation du co*//*agène.	Limite d'activité de la substance en cause.	Dose précipitante optimum.	Marges de pH entre lesquelles peut se produire une précipitation.	PH du milieu où la précipitation paraît être optimum.
Glycine..............	m/100	m/10	6-9,6	8
Glycyl-glycine........	m/5000	m/500	5,7-10,5	9
Di-glycyl-glycine......	m/200	m/50	5,5-9,8	8
Peptone dialysée......	0,5 mg	2 mg	4-10	5

Remarques. — 1° Polypeptides et glycine ne précipitent plus la solution de collagène quand celle-ci a été, au préalable, chauffée 3 mn à 40°.

2° Ils précipitent encore la solution de collagène formolé au 1/40e, mais le précipité formé est d'autant moins abondant que l'action du formol a été plus longue (délai maximum : 20 h).

B. CARACTÈRES DES PRÉCIPITÉS OBTENUS. — 1° *Technique opératoire.* — *a. Aspect des précipités.* — Il est noté à l'œil nu et au microscope dans le milieu même où le précipité s'est formé.

b. Température de dissolution. — Les précipités recueillis par centrifugation sont lavés puis maintenus dans de l'eau distillée ajustée au pH optimum de précipitation, enfin chauffés trois minutes à différentes températures au bain-marie.

c. Les autres expériences sont également faites sur des précipités isolés puis repris par de l'eau distillée ajustée à différents pH ou contenant des doses variables de chlorure de calcium au pH optimum de précipitation.

2° *Résultats.* — Se reporter au tableau II.

TABLEAU II.

Polypeptides ou acide aminé ajoutés (à dose précipitante optimum) au collagène.	Aspect du précipité.	Température de dissolution du précipité (° C).	Marges de pH en dehors desquelles le précipité se dissout.	Concentration limite de Cl_2Ca capable de dissoudre complètement le précipité (M).
Glycine..............	Gélatineux (fibrilles mal formées)	52	$\leqq 5,5 \geqq 12,5$	0,1
Glycyl-glycine........	»	50	$\leqq 4,3 \geqq 12$	0,2
Diglycyl-glycine......	»	50	$\leqq 5 \quad \geqq 12$	0,1
Peptone dialysée......	Gélatineux (fibrilles assez bien formées)	56	$\leqq 2,5 \geqq 12$	0,05

Remarque. — Les précipités formolés au 1/40e ne se dissolvent à aucune température. Mais ils se contractent fortement à 60° pour la glycyl-glycine, de 60 à 70° (selon le temps de contact avec le formol) pour la diglycyl-glycine, de 52 à 56° pour la glycine, enfin de 56 à 70° pour la peptone dialysée.

COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS. — 1° On peut précipiter le collagène A en solution par divers polypeptides (glycyl-glycine, diglycyl-glycine, peptone dialysée) et même un acide aminé : la glycine.

2° Pour chacun de ces corps, la dose précipitante limite et la dose précipitante optimum sont variables. Celle-ci paraît sans rapport avec le poids moléculaire.

3° Varient également, en fonction du corps utilisé, les marges de pH entre lesquelles peut se produire une précipitation et le pH où la précipitation paraît être optimum. On remarque ici que les polypeptides précipitent le collagène à un pH d'autant plus bas que leur poids moléculaire est plus élevé; c'est sans doute qu'interviennent des charges électriques.

4° Les précipités observés sont en tous cas gélatineux et faits le plus souvent de fibrilles mal formées. Ils contiennent toujours du collagène et le corps précipitant. Cependant, même quand tout le collagène a été entraîné par la précipitation, on ne trouve dans le précipité que de faibles quantités du corps précipitant (le reliquat de celui-ci peut être détecté dans le surnageant par la réaction du biuret ou une réaction à la ninhydrine). Bien plus, ces faibles quantités, il suffit, pour les éliminer, de laver plusieurs fois le précipité. Il paraît difficile, dans ces conditions, de parler de combinaisons chimiques véritables. Par ailleurs, la précipitation du collagène étant en ce cas irréver-

sible, rien ne permet de dire qu'on se trouve en présence d'un simple effet d'équilibre entre le collagène et les ions du milieu. Sans doute, s'agit-il d'un type particulier de réaction pour laquelle une étude à part s'impose.

5° Les précipités collagène-polypeptides (ou glycine) apparaissent aussi instables d'après leur comportement en présence de la chaleur et du chlorure de calcium; mais ils le sont inégalement.

6° Les réactions observées avec un collagène chauffé ou formolé au préalable sont différentes de celles obtenues avec un collagène normal.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 306.

(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 834.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, **113**, 1933, p. 715.

HYGIÈNE. — *Application de la spectrographie infrarouge à la détermination quantitative de l'oxycarbonémie.* Note (*) de MM. **Henri Moureu**, **Paul Chovin**, **Louis Truffert** et **Jacques Lebbe**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le dosage de l'oxyde de carbone dans le sang présente une grande importance, notamment pour le diagnostic de l'oxycarbonisme chronique, ainsi que l'ont montré les travaux de Kohn-Abrest (1), Lœper, Gilbrin et Siguier (2), Duvoir et Truffert (3), Glaude (4), etc. Le dosage repose sur la méthode de Nicloux (5) pour l'extraction des gaz du sang et leur analyse sur la cuve à eau qui, en raison des causes d'erreur qui peuvent l'entacher, a dû être perfectionnée par les auteurs précités notamment par l'emploi de la cuve à mercure. Cependant, même en utilisant la technique mise au point par l'un de nous (3) et (6), il est nécessaire, pour obtenir une précision suffisante, d'opérer sur 25 ml de sang. En effet, le sang d'un habitant de grande ville est considéré comme normal tant qu'il ne renferme pas plus de 4 ‰ d'oxyde de carbone. On est donc conduit, lorsqu'on est à la limite de la composition normale, à pratiquer des dosages qui mettent en œuvre 100 μl, soit 0,1 ml d'oxyde de carbone. Avec de tels volumes, le travail sur la cuve à mercure est encore possible. Mais, si l'on abaisse la prise de sang à 10 ml au lieu de 25, comme c'est fréquemment le cas, certains patients supportant mal une saignée importante, les volumes gazeux à déterminer, d'ailleurs comme différence de deux volumes plus grands (azote résiduel), deviennent à ce point faibles que la précision du dosage s'en ressent fortement. En outre, la méthode ne saurait être d'aucune utilité pour une étude expérimentale de l'oxycarbonisme conduite sur des animaux de petite taille. Enfin, que la prise d'essai soit de 10 ou de 25 ml, une manipulation complète demande au moins 1 h à un opérateur exercé, et ce n'est pas là un moindre défaut du procédé.

Pour toutes ces raisons, nous nous sommes efforcés de mettre au point une méthode qui réponde, conformément aux tendances actuelles, au triple impératif suivant :

— abaisser encore le volume de la prise de sang;

— diminuer la durée de l'opération;

— augmenter la précision de la détermination.

Comme dans les techniques précédentes, notre méthode comporte deux opérations distinctes, à savoir l'extraction des gaz du sang et le dosage de l'oxyde de carbone qu'ils contiennent.

En ce qui concerne l'extraction proprement dite des gaz, le volume primitif de l'appareil, initialement conçu par L. Truffert (3) et (6), n'a pu être réduit qu'au quart de sa valeur. On est en effet limité dans cette voie par l'obligation de laisser un espace suffisant aux mousses qui se forment pendant la phase de dégazage du prélèvement. Finalement, grâce à certaines simplifications, dans la construction comme dans la manipulation, les gaz extraits sont recueillis dans une ampoule de volume v, de l'ordre de 4 ml, et un opérateur normalement entraîné met 10 mn au plus pour procéder à cette première phase du dosage (7).

Quant au procédé de détermination de la quantité d'oxyde de carbone enfermé dans l'ampoule, il diffère essentiellement de ceux de nos prédécesseurs.

Il repose en effet sur les propriétés optiques de ce toxique, notamment sur l'utilisation de son spectre d'absorption dans l'infrarouge. Il existe — et nous les employons depuis longtemps pour les dosages courants — des dispositifs automatiques enregistreurs basés sur ces propriétés et permettant de connaître à chaque instant la teneur d'une atmosphère en oxyde de carbone. L'adaptation de ces appareils, de fonctionnement essentiellement continu, au service discontinu que représente le problème qui nous préoccupe, a été basée sur les remarques et principes suivants :

1° Bien qu'en général gradués en *teneurs*, ces appareils effectuent, en fait, le *décompte du nombre n de molécules de gaz* CO présentes à l'instant t dans le tube laboratoire de volume V où circule le gaz à doser, et ceci *quelle que soit leur répartition dans l'espace qui leur est offert*. On peut donc les graduer en quantités intrinsèques.

2° Compte tenu de la sensibilité de l'appareil et du volume V de son tube laboratoire, on peut calculer, et l'expérience le vérifie, que lorsque ce dernier renferme une quantité intrinsèque d'oxyde de carbone de 1 μl, l'équipage mobile de l'enregistreur dévie, à très peu près, de 10 mm, ce qui est parfaitement lisible. Or, 1 μl correspond à la quantité d'oxyde de carbone que renferme un quart de millilitre de sang, à la limite de la composition normale définie précédemment. Si l'on pouvait alors transvaser quantitativement, dans le tube laboratoire, les gaz contenus dans l'ampoule et provenant d'un aussi faible échantillon, on disposerait d'une microméthode mettant en œuvre des

prélèvements de sang 100 fois plus faibles que ceux préconisés dans la méthode classique précitée. Pour des raisons de sécurité dans la mesure, nous avons préféré ne pas abaisser la prise d'essai au-dessous du millilitre, ce qui devait nous assurer des élongations importantes de 40 mm pour des sangs de composition limite, de 100 mm environ pour des échantillons correspondant à une intoxication chronique probable et de 200 mm environ lorsque l'intoxication chronique est grave.

3° Le problème du transvasement quantitatif a pu être résolu par l'emploi très simple d'un courant gazeux de balayage auxiliaire de débit D repéré. Il a été établi, en utilisant des ampoules de capacités exactement déterminées, remplies sous une température et une pression déterminées de gaz étalons à teneurs connues en oxyde de carbone que, malgré les diffusions, les dilutions et les turbulences qu'un pareil procédé entraîne inévitablement, les résultats sont excellents, mais à la condition expresse que le rapport V/v du volume du tube laboratoire à celui de l'ampoule soit égal ou supérieur à 4 (par prudence, il a été fixé à 12). Tout se passe, en effet, comme si le contenu de l'ampoule était chassé à la manière d'un « bouchon » déformable, la *totalité* des molécules d'oxyde de carbone se trouvant, à un instant donné, dans le tube laboratoire, sans qu'aucune d'entre elles n'ait commencé à en sortir avant que toutes n'aient achevé d'y pénétrer. L'expérience a montré, en outre, que le débit D pouvait alors varier dans d'assez larges limites, ce qui évite d'avoir à exercer sur ce facteur un contrôle trop sévère.

La stabilité et la fidélité de l'appareil assurent dans ces conditions une bonne reproductibilité des mesures : à l'étalonnage, et pour une même détermination, elles diffèrent de moins de 0,1 μl. Sur quelques échantillons, on note parfois une légère dispersion, mais elle est due à une certaine hétérogénéité du sang, malgré la présence du fluorure de sodium utilisé comme anticoagulant. La précision reste néanmoins très supérieure à celle des anciennes méthodes et amplement suffisante pour les besoins de la pratique courante.

La mise en œuvre de ce procédé conduit à une durée de détermination de la quantité intrinsèque d'oxyde de carbone contenu dans l'ampoule qui n'excède pas 30 s. Compte tenu des temps morts, et de celui requis par l'extraction des gaz, on peut affirmer qu'une détermination complète de l'oxycarbonémie ainsi conduite sur 1 ml de sang demande moins d'un quart d'heure. Enfin, il n'est pas sans intérêt de souligner que, dans les cas d'intoxications aiguës, la méthode permettrait d'opérer sur quelques gouttes de sang.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) *Ann. Méd. Lég.*, 18, 1938, p. 767 et *Ann. Falsif. Fraudes*, 31, 1938, p. 198.

(2) *Le Concours Médical*, 60, 1938, p. 751.

(3) *Bull. Mém. Soc. Méd. Hôp. Paris*, 57, 1941, p. 300 et *Arch. Malad. Prof.*, 5, 1943, p. 78.

(4) *Thèse Doct. Méd.*, Paris, 1943.
(5) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 13, 1913, p. 947.
(6) L. TRUFFERT, *Arch. Malad. Prof.*, 12, 1951, p. 412.
(7) Les détails expérimentaux seront publiés dans un autre recueil.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géométrie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Émile Borel*.

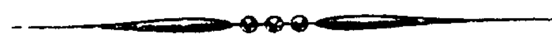
En première ligne...............	M. **MAURICE FRÉCHET**.
En deuxième ligne...............	M. **PAUL LÉVY**.
En troisième ligne, ex-æquo, *et par ordre alphabétique*............	MM. **HENRI CARTAN**. **SZOLEM MANDELBROJT**.
En quatrième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. **JEAN FAVARD** **LAURENT SCHWARTZ**.
Est ajouté à la liste par l'Académie..	M. **PAUL DUBREIL**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 35 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 MAI 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu le 24 mars 1956, à Édimbourg, de **SIR EDMUND WHITTAKER**, Correspondant pour la Section de Géométrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances, par M. **GASTON JULIA**.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 23 mai au lieu du lundi 21.

HYDRAULIQUE. — *Sur certaines surpressions engendrées dans une conduite forcée par une perturbation périodique des conditions d'écoulement aval.* Note (*) de M. **LÉOPOLD ESCANDE**.

Les fluctuations périodiques résultant de la rotation des aubes d'une roue turbine provoquent un régime permanent de surpressions dont certaines caractéristiques font l'objet de cette étude.

Le passage périodique des aubes d'une roue turbine devant les ouvertures du distributeur peut, dans certains cas, provoquer une légère fluctuation de la section utile offerte au passage de l'eau : soit T' la période de cette fluctuation.

On peut schématiser le problème, en se plaçant dans les conditions les plus défavorables, en supposant que l'ouverture utile du distributeur prend alternativement des valeurs constantes s_1 et s_2 pendant les demi-périodes T'/2 successives.

Soit

$$T = 2\theta = \frac{4L}{a}$$

la période de la conduite forcée, de longueur L, dans laquelle les ondes possèdent une célérité a, et θ la durée d'un aller-retour d'onde d'un bout à l'autre de la conduite.

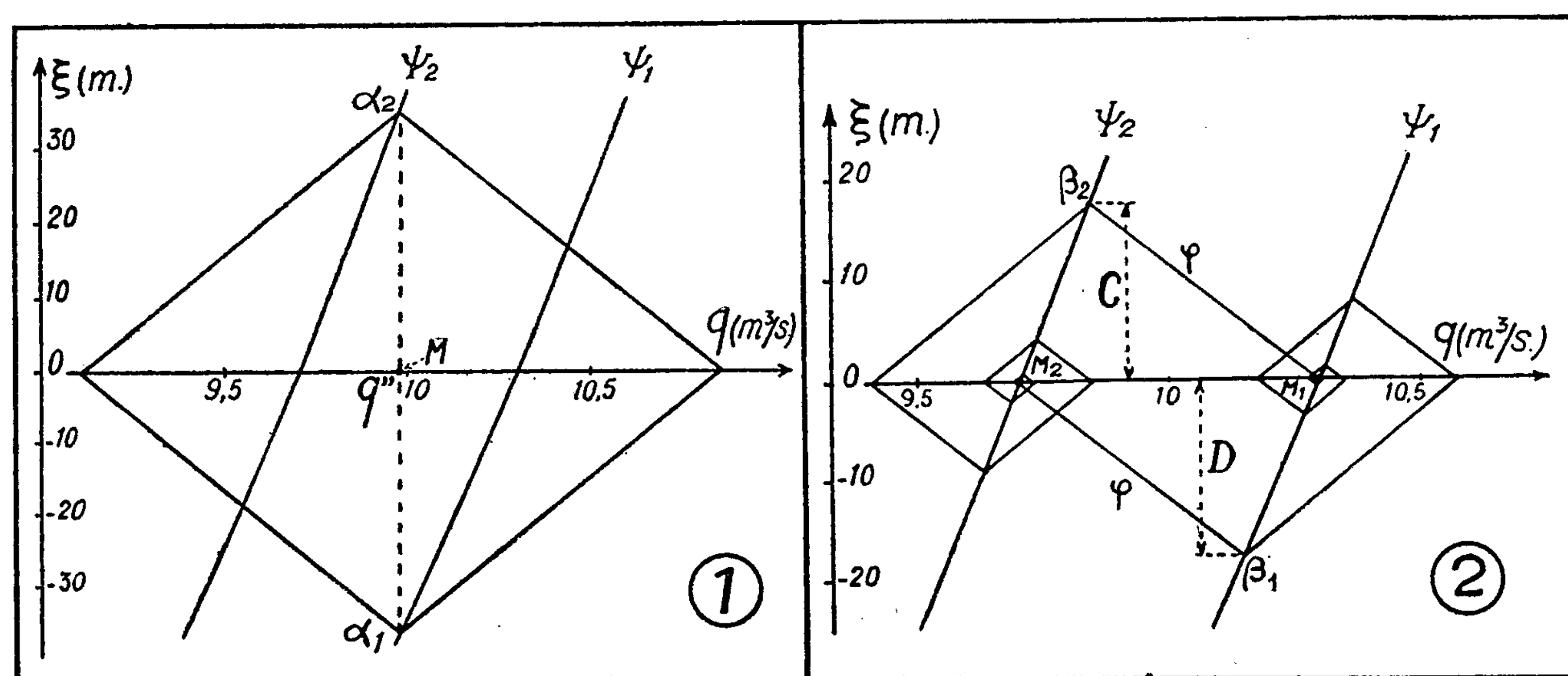
Nous avons étudié, par la méthode graphique de Bergeron, les variations de l'amplitude de la surpression engendrée dans la conduite forcée, pour un système de valeurs de s_1 et s_2 données, en fonction de la fréquence f'

$$f' = \frac{1}{T'} = nf, \qquad \text{avec} \quad f = \frac{1}{T}$$

de la perturbation périodique aval.

1. *Harmoniques pairs.* — Les harmoniques pairs aboutissent à un régime permanent dans lequel les surpressions disparaissent.

2. *Harmoniques impairs.* — Dans le cas des harmoniques impairs, on aboutit à un régime permanent correspondant au tracé graphique de la figure 1 : les amplitudes positives et négatives des surpressions sont égales, et les points de fonctionnement correspondants, α_2, α_1, se placent aux extrémités de la corde



verticale comprise entre les paraboles ψ_2 et ψ_1 relatives aux sections ouvertes utiles s_2 et s_1 et coupée en son milieu M par l'axe des débits. Cette remarque permet de calculer facilement la surpression correspondante H, donnée par

$$\text{(1)} \qquad H = y_0 \frac{q_1^2 - q_2^2}{q_1^2 + q_2^2},$$

y_0 désignant la pression statique.

Si l'on pose

$$q_1 = q_0[1 + k],$$
$$q_2 = q_0[1 - k],$$

la relation (1) s'écrit

$$\frac{H}{y_0} = \frac{2k}{1 + k^2}.$$

Très souvent k^2 est négligeable devant l'unité et la surpression H a, par rapport à la pression statique, une amplitude relative double de celle des fluctuations de la section ouverte utile du distributeur vis-à-vis de sa valeur moyenne.

3. *Perturbations de très grande période* (n très petit). — Le délai entre le passage d'un degré d'ouverture à l'autre est suffisant pour que soit pratiquement amorti le régime de surpressions provoqué par la maneuvre antérieure. Il en résulte immédiatement que la surpression maximum est fournie par l'ordonnée C du point β_2 et la dépression maximum par l'ordonnée $-$D du point β_1 (*fig.* 2).

On obtient immédiatement les valeurs de C et D données par

$$(2)\qquad \frac{C}{y_0}=\left[-\frac{aq_2}{2gSy_0}+\sqrt{\frac{a^2q_2^2}{4g^2S^2y_0^2}+\frac{aq_1}{gSy_0}+1}\,\right]^2-1,$$

$$(3)\qquad \frac{-D}{y_0}=\left[-\frac{aq_1}{2gSy_0}+\sqrt{\frac{a^2q_1^2}{4g^2S^2y_0^2}+\frac{aq_2}{gSy_0}+1}\,\right]^2-1,$$

S désignant la section de la conduite et g l'accélération de la pesanteur.

4. *Valeurs comparées de* H, C, D. — Des expressions (1), (2) et (3) on déduit par des calculs très simples que l'on a toujours $C>D$ et

$$H>C>D \quad \text{si} \quad y_0>y_C,$$
$$C>H>D \quad \text{si} \quad y_C>y_0>y_D,$$
$$C>D>H \quad \text{si} \quad y_D>y_0;$$

avec

$$y_C=\frac{aq_1}{gS}\,\frac{q_1^2+q_2^2-q_2\sqrt{2(q_1^2+q_2^2)}}{q_1^2-q_2^2},$$

$$y_D=\frac{aq_2}{gS}\,\frac{q_1\sqrt{2(q_1^2+q_2^2)}-(q_1^2+q_2^2)}{q_1^2-q_2^2}.$$

5. *Conclusion.* — Nous venons de mettre en évidence un certain nombre de résultats caractéristiques : comme nous le montrerons dans une prochaine Note, ceux-ci nous permettront d'aboutir, après études des perturbations non harmoniques, à l'expression générale de la surpression maximum et de la dépression maximum engendrées dans chaque cas.

(*) Séance du 7 mai 1956.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Types d'intégrales généralisées pour une classe d'équations aux dérivées partielles du premier ordre.* Note de M. **Georges Bouligand**.

Les solutions $z=\varphi(x, y)$ de l'équation $p^2+q^2=1$ pour lesquelles φ est de classe 2 dans une région sont des portions de développables dont tout morceau

a pour aire $\sigma\sqrt{2}$ en notant σ l'aire projetée sur le plan $z=0$. D'où le principe d'une *intégration généralisée*, plus large que l'*intégration contingente*. De métriques variationnelles adéquates, résulte une classe d'équations se comportant de même quand on veut étendre la notion d'intégrale.

1. En ne retenant de l'espace cartésien R^3 qu'un certain domaine D, on pourrait songer à substituer aux projetantes $x=a$, $y=b$ les courbes C d'une congruence, coupant chacune en un seul point une surface T qui prendrait la place du plan $z=0$. Mais si D est unifibré sans lacune par les C, une transformation ponctuelle peut toujours ramener T au plan $z=0$ et les C à ses normales. En supposant effectuée cette simplification préalable, on suppose donnée une métrique

$$ds = f(x, y, z; dx, dy, dz), \quad \text{avec} \quad f(x, y, z; t\,dx, t\,dy, t\,dz) = t\,ds \quad \text{pour} \quad t > 0;$$

en chaque point $M(x, y, z)$, on astreint l'indicatrice $f(x, y, z; \xi, \eta, \zeta) = 1$, lieu de l'extrémité du vecteur (ξ, η, ζ) issu de M, aux conditions suivantes : elle est convexe, douée d'un champ continu de normales et symétrique par rapport à M. On cherche alors des surfaces $z=\varphi(x, y)$ ou encore (Φ), dont *tout élément à pour aire* $g(M)\,d\sigma$, en se donnant g fonction continue de M et notant $d\sigma$ l'aire de cet élément projeté sur le plan $z=0$. Il est convenu en outre de prendre les deux aires indiquées selon la métrique f et la définition de M. G. Choquet ([1]). Soit donc (M, Π) un élément de contact de (Φ), pour lequel le plan Π a en commun avec l'ensemble

$$f(x, y, z; \xi, \eta, \zeta) \leqq 1$$

une aire convexe de mesure usuelle α. Soit aussi $d\tau$ la mesure usuelle d'un élément d'aire de (Φ), à chaque point duquel on impose de tendre vers M, en s'en tenant d'abord au cas où Π donne le paratingent de (Φ) en M. Soit γ l'angle avec Oz de la demi-normale à (Φ) en M, du côté $z > \varphi$. Quand on substitue au point M sa projection M_0 sur $z=0$ et au plan Π le plan $z=0$, le calcul du nouvel élément d'aire projection du précédent requiert dans $z=0$ une aire convexe de mesure usuelle α_0. La condition à satisfaire se traduit alors par l'équation aux dérivées partielles

$$\text{(E)} \qquad \frac{1}{\alpha \cos\gamma} = \frac{g(M)}{\alpha_0}.$$

La valeur commune des deux membres est une fonction $\theta(x, y, z, p, q)$ qui en chaque point M, a pour diagramme une surface de l'espace (p, q, θ) convexe vers les θ négatifs, étant convenu d'appeler encore p, q les coefficients de pente de Π. Cette dernière propriété de convexité découle du fait que la convexité de $f=1$ se transmet à l'indicatrice des aires ([2]). En revenant à R^3 et prenant la section $z=0$ du cône des normales en M de (E), cône qu'on translate jusqu'à lui donner pour sommet le point $A(0, 0, 1)$, on obtient pour ladite section une

courbe fermée convexe. Par suite, le cône élémentaire de (E) est un cône convexe, à l'intérieur duquel se trouve la parallèle menée par le sommet M à Oz.

2. Pour (E) on peut maintenant définir :

1° des *intégrales contingentes* (Ictg) dont toute demi-tangente soit extérieure au cône élémentaire en son origine, ou encore, située sur lui, cette dernière éventualité devant se produire pour une demi-tangente au moins en chaque point de l'Ictg;

2° des *intégrales aréolaires* (Iarl) dont chaque morceau, projeté sur $z=0$ suivant un domaine D dont l'aire selon f est mesurée par $\iint_\Delta d\sigma$, aura lui-même son aire selon f exprimée par l'intégrale $\iint_\Delta g(\mathrm{M})\,d\sigma$.

Ces deux types de surfaces intégrales répondent à des fonctions $\varphi(x, y)$ lipschitziennes. En outre, chaque Ictg est une Iarl, vu la validité de l'expression classique de l'aire pour une telle φ (3), sans que toutefois, l'inverse ait lieu. On peut déjà noter le fait pour une Iarl de remplir une condition qui s'exerce entre mesures d'aires : à ce titre, cette condition reste vérifiée alors que, sur un ensemble de mesure superficielle nulle emprunté à $z=\varphi$, on amoindrirait en chaque point dudit ensemble ce qu'on exige des demi-tangentes à une Ictg. C'est ce qu'il faut maintenant corroborer par un exemple.

3. Je reviens donc à l'équation $p^2+q^2=1$, qui m'avait fourni le premier exemple d'Ictg (4) : à savoir, dans le plan $z=0$, la plus courte distance d'un point à un ensemble. Elle nous donne aussi des exemples d'Iarl. D'abord, les *surfaces moulures* qu'engendre une courbe rectifiable (CR) d'un plan ωuv dans le cas suivant : ωv reste parallèle à Oz, tandis que, tracée dans le plan $z=0$, la droite ωu reste normale à la courbe $y=g(x)$ (avec g'' continue) décrite par le point $\omega(x, y, o)$, la (CR) étant telle que la cote v d'un de ses points soit du type

$$v=\int_0^u \varepsilon(t)\,dt+h \qquad (h \text{ constant}),$$

en notant $\varepsilon(t)$ une fonction mesurable bornée qui, en dehors d'un ensemble de mesure nulle est univoque et ne prend que les valeurs -1 et $+1$. Pour cette (CR), on pourrait prendre toute ligne polygonale d'un nombre fini de côtés à pente ± 1, ce qui donne une Ictg s'annulant sur la courbe $y=g$ et comportant une indétermination ; d'où : *pluralité des* Ictg *passant par une courbe* et admettant le long de cette courbe une même bande. Pour sortir de la classe des Ictg, il suffit d'imposer à la (CR) au moins un point où les demi-tangentes postérieures forment un pinceau dont la pente en valeur absolue soit <1 (et non égale). Cela peut aisément s'obtenir sur un ensemble (e), formé d'un nombre fini de points de la (CR) et il serait important d'étendre la même possi-

bilité *au cas d'un* (e) *partout dense sur cette* (CR). Je signale en outre, parmi les intégrales, les surfaces de translation du type

$$z = h + \int_0^x \varepsilon_1(t) \cos\alpha \, dt + \int_0^y \varepsilon_2(t) \sin\alpha \, dt,$$

avec h, α constants, et des ε_1, ε_2 de la même famille que le $\varepsilon(t)$ ci-dessus. Par opposition aux surfaces moulures citées, qui étaient des solutions *à plissage simple*, on a ici des solutions à *plissage double*, avec choix arbitraire d'une des directions adoptées dans $z=0$ pour les traces des plans de plissage, vu les propriétés d'invariance de $p^2+q^2=1$. Cet arbitraire disparaît si prenant l'équation $p^2+q^2=A^2(x)+B^2(y)$, on retient de même les solutions du type

$$z = h + \int_0^x \varepsilon_1(t)\sqrt{A^2(t)+c}\, dt + \int_0^y \varepsilon_2(t)\sqrt{B^2(t)-c}\, dt \qquad \text{(avec } c \text{ constant)},$$

dans des conditions permettant la réalité. Chacun de ces cas peut conduire, dans les conditions déjà signalées pour (CR), à des Iarl, spécifiquement telles.

(1) G. Bouligand, *Les principes de l'Analyse géométrique*, 1, 1949, p. 383-386.

(2) P. Belgodère, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 172 et 224, 1947, p. 1203; H. Busemann, *Comm. math. Helv.*, 24, 1950, p. 168-172.

(3) Où l'intégrale est prise au sens de Lebesgue.

(4) G. Bouligand, *Rendic. dei Lincei*, 6, XII, p. 27-30; *Mémorial*, 71, 1935, p. 45-47; A. Marchaud, *Compos. Math.*, 3, 1936, p. 89-127.

STATISTIQUE. — *Sur les tableaux de corrélation dont les marges sont données.*

Note de M. Maurice Fréchet.

En général, non seulement, il y a *une infinité* de tableaux correspondant à des marges données, mais ces tableaux *ne sont pas tous partout voisins* de l'un d'entre eux.

Rappel. — Dans un article antérieur (1) publié sous le même titre que cette Note, nous avons examiné le problème suivant.

Soient X, Y deux nombres aléatoires (déterminés à la fois dans chaque épreuve d'une certaine catégorie C),

$$H(x, y) = \text{Prob}[X < x \text{ et } Y < y];$$
$$F(x) = \text{Prob}[X < x], \qquad G(y) = \text{Prob}[Y < y];$$
$$H_0(x, y) = \text{Max}[F(x) + G(y) - 1, 0];$$
$$H_1(x, y) = \text{Min}[F(x), G(y)].$$

On peut dire que la fonction de répartition $H(x, y)$ définit un « tableau de corrélation » dont les « marges » sont définies par $F(x)$ et $G(y)$.

Le problème est de chercher ce qu'on peut dire sur $H(x, y)$, *connaissant* $F(x)$ *et* $G(y)$.

Dans l'article précité, nous avions démontré, entre autres, qu'étant donnés $F(x)$ et $G(y)$: 1° il existe toujours au moins une solution $H(x, y)$ du problème; 2° que le seul cas où il n'y ait qu'une solution est celui où soit X, soit Y est un nombre aléatoire presque sûrement constant; 3° $H_0(x, y)$ et $H_1(x, y)$ sont des solutions du problème; 4° ce sont respectivement la plus petite et la plus grande des solutions.

Complément. — Je voudrais maintenant ajouter deux compléments inédits *qui me paraissent importants dans les applications*, bien que leurs démonstrations soient très faciles, une fois admis ce qui précède : 5° *Toute fonction de répartition* $K(x, y)$ *comprise entre* $H_0(x, y)$ *et* $H_1(x, y)$ *est une solution* (d'après 4°, il n'y en a pas d'autres). 6° Sauf le cas banal d'exception signalé au 2°, il y a donc *une infinité de solutions.*

On pourrait cependant se demander s'il y a des cas où les solutions diffèrent peu les unes des autres. Or la différence entre deux solutions est nécessairement au plus égale à $h(x, y) \equiv H_1(x, y) - H_0(x, y)$ et peut atteindre cette valeur. Il est vrai que *cette différence est toujours comprise entre* 0 *et* 1/2. Mais il suffit que des valeurs équiprobables $\overline{\overline{X}}$ et $\overline{\overline{Y}}$ de X et de Y correspondent à des valeurs de $F(x)$ et $F(y)$ exactement égales à 1/2 (*il suffit, par exemple, que les lois de probabilité de* X *et* Y *soient continues*) pour que *la différence entre deux solutions puisse atteindre la valeur* 1/2. *Il n'existe donc pas*, en général, *de marges* conduisant à des tableaux de corrélation PARTOUT *peu différents.* Toutefois on observe que si, par exemple, X, ne prend que des valeurs voisines entre elles (par exemple si l'on a toujours $a - \varepsilon < X < a + \varepsilon$, où ε est petit), les solutions extrêmes H_0, H_1 seront égales, pour x *en dehors* du petit intervalle $a - \varepsilon, a + \varepsilon$.

7° Certains ont cru « sauver » le coefficient de corrélation de X et Y en modifiant X et Y de sorte que les marges soient « normales ». Ils pensaient, en effet, qu'alors la loi du couple (X, Y) deviendrait nécessairement la loi de Laplace-Bravais dite « binormale », cas où l'emploi du coefficient de corrélation devient légitime. Nous avons déjà démontré de deux façons différentes, que c'est là une erreur.

Ce qui précède en fournit une troisième preuve et permet même de déterminer tous les tableaux de corrélation dont les marges sont « normales » et de constater 1° qu'ils peuvent être très différents du tableau d'une loi de Laplace-Bravais; 2° que les solutions ne sont pas nécessairement partout voisines.

Considérons en effet le cas où

$$F(x) = \Phi\left(\frac{x - \overline{X}}{\sigma_X}\right); \qquad G(y) = \Phi\left(\frac{y - \overline{Y}}{\sigma_Y}\right),$$

avec

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z} e^{-\frac{t^2}{2}} dt.$$

Dans ce cas, le plan se trouve divisé en quatre régions par *les droites*

(également inclinées sur les axes et passant par le point moyen $\overline{X}$, $\overline{Y}$) :

$$(1) \qquad \frac{x-\overline{X}}{\sigma_X}=\frac{y-\overline{Y}}{\sigma_Y}; \qquad \frac{x-\overline{X}}{\sigma_X}+\frac{y-\overline{Y}}{\sigma_Y}=0.$$

Et l'on aura respectivement dans ces quatre régions

$$0 \leqq H \leqq F; \qquad 0 \leqq H \leqq G,$$
$$F+G-1 \leqq H \leqq F; \qquad F+G-1 \leqq H \leqq G.$$

Et au point de rencontre des deux droites (1), on aura pour les solutions extrêmes H_0 et H_1 :

$$H_1(x, y) - H_0(x, y) = \frac{1}{2}.$$

(1) *Annales Université Lyon*, Section A, 1951, p. 53-77.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la structure des leucoplastes et des chloroplastes*. Note de MM. **Pierre Dangeard** et **Jean Eymé**.

La structure des chloroplastes est relativement bien connue mais il n'en est pas de même de celle des leucoplastes. Cette question avait été abordée par l'un de nous en 1944, puis en 1951 [1] au moyen d'observations vitales et aussi par la méthode des fixations suivies de colorations, cette méthode pouvant servir à différencier les *grana*. Or les travaux récents de S. Strugger [2] sur l'origine des *grana* dans les chloroplastes et sur l'existence d'un *granum* primaire dans les leucoplastes nous ont engagé à reprendre cette question sur de nouveaux exemples empruntés aux feuilles de Monocotylédones.

Chez l'*Arum italicum* si l'on examine les cellules de la région basale des feuilles (gaine et base du pétiole) qui sont blanches, dépourvues de chlorophylle, mais qui plus tard peuvent verdir, on y observe des leucoplastes pouvant renfermer diverses granulations ou vacuoles ainsi qu'un corpuscule qui paraît assez constant. Dans la feuille jeune dont le limbe est encore enroulé en cornet, à la base de ce limbe, l'épiderme de la face inférieure possède des leucoplastes pourvus d'un corpuscule unique, incolore lui-même comme le stroma et relativement gros. Or cet épiderme est formé de cellules chlorophylliennes dans le sommet du limbe qui est franchement vert. Il est donc possible de suivre le développement des chloroplastes de l'épiderme en étudiant différentes régions échelonnées entre la base et le sommet de la feuille.

L'évolution des plastes suivie ainsi depuis la base du limbe foliaire, à caractère méristématique et le sommet, montre que les leucoplastes

conservent leur nature monogranaire (ou éventuellement bigranaire) jusque vers le milieu de la feuille où ils sont déjà nettement imprégnés de chlorophylle et il apparaît que la chlorophylle colore le *granum* primaire (mais peut-être pas exclusivement). Une fixation au liquide de Nawaschine suivie de coloration à l'hématoxyline est très instructive en montrant que, pendant toute la période monogranaire des leucoplastes, le *granum* primaire se distingue fort bien par sa forte coloration noire au milieu d'un *stroma* coloré seulement en gris foncé (*fig.* 3, 4 et 5). Les préparations permettent donc de confirmer les études vitales au sujet de l'existence d'un *granum* primaire dans les leucoplastes et même dans les leucoplastes qui commencent à manifester un verdissement très apparent.

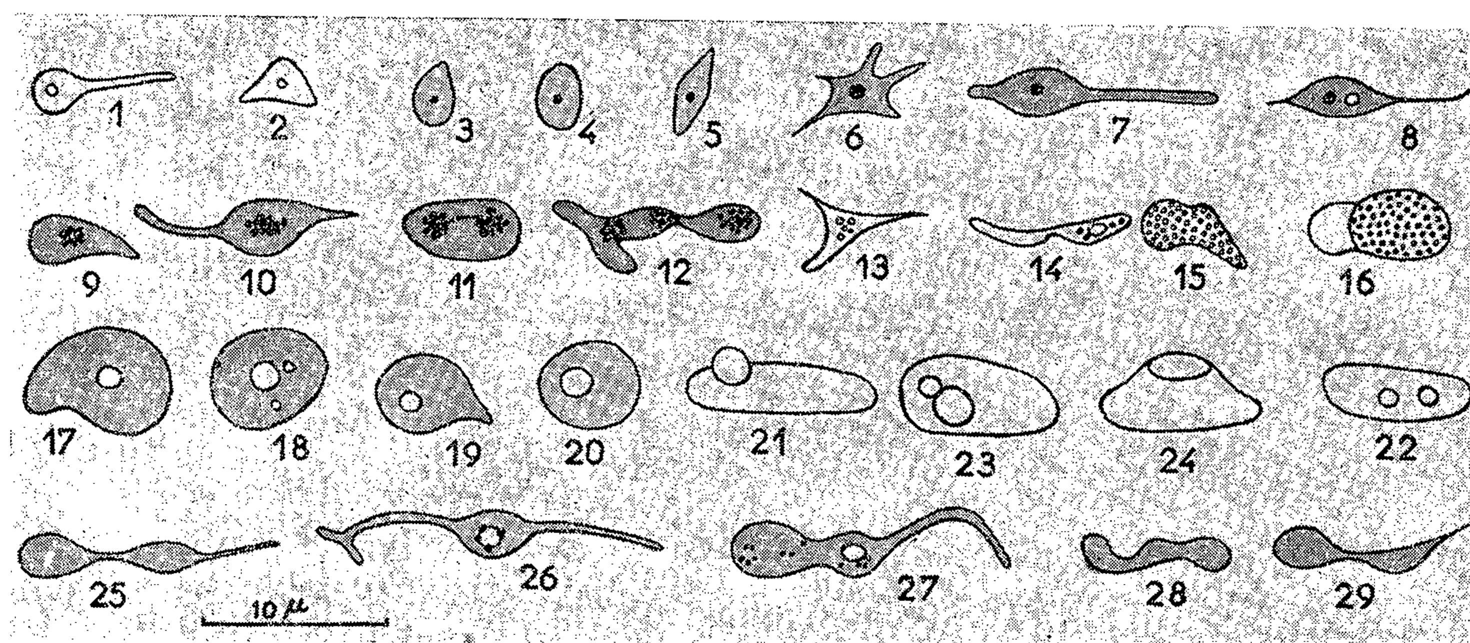


Fig. 1 à 12. — *Arum italicum.* Plastes d'épidermes foliaires. 1, 2, *in vivo*, optique ordinaire : état monogranaire; 3, 4, 5, après fixation et coloration : même état; 6 à 12, *in vivo*, en contraste de phase : évolution de l'état monogranaire vers l'état polygranaire.

Fig. 13 à 16. — *Iris germanica.* Plastes de l'épiderme et du mésophylle, *in vivo*, optique ordinaire.

Fig. 17 à 29. — 17 et 18, *Orchis morio*; 19, *Ophrys aranifera*; 20, *Loroglossum hircinum*; 21-24, *Colchicum autumnale*; 25-27, *Allium Cepa*; 28 et 29, *Allium Porrum.* Leucoplastes de cellules épidermiques dépourvus de grana, mais montrant parfois diverses inclusions ou vacuoles.

La transformation d'un plaste monogranaire en un plaste polygranaire a lieu rapidement. Elle peut être observée vitalement à la manière ordinaire, ou mieux avec le contraste de phases qui a l'avantage de souligner parfaitement le *granum* primaire et les *grana* secondaires qui dérivent de lui. Cette production des *grana* définitifs du chloroplaste semble bien procéder d'une sorte de fragmentation du *granum* primaire et les premières images polygranaires observées correspondent à des amas mûriformes de 4 à 6 grana entourant le *granum* primaire et plus tard se substituant à lui (*fig.* 9 à 12). Plus tard les *grana* abandonnent cette position groupée pour se disperser dans le stroma. Au début toutefois les chloroplastes ne se montrent pas uniformément colorés en vert et les *grana*, encore peu nombreux, n'occupent qu'une région du stroma. C'est là une disposition que

l'un de nous avait signalé autrefois chez le *Listera ovata* (1951, p. 87).

L'*Iris germanica* semble *a priori* favorable à une étude des leucoplastes et de leur transformation en chloroplastes. Or la région basale des feuilles possède des leucoplastes qui ont généralement un aspect finement granuleux (*fig.* 13-15); très sensibles aux moindres causes d'altération ils se transforment facilement en vésicules dont le contenu, finement granuleux, se montre animé de mouvements browniens. Il n'est pas question d'assimiler ces fines granulations à des *grana* : il s'agit de granulations lipidiques ou lipoïdiques (*fig.* 13-15).

Toutefois, lorsqu'on suit la transformation, de la base au sommet de la feuille, des leucoplastes en chloroplastes, on peut assister à la disparition progressive des petits grains lipidiques qui se rassemblent en fusionnant entre eux sur le pourtour des plastes pour former des inclusions oléagineuses souvent importantes dans les chloroplastes (*fig.* 16). Pendant que le stroma des leucoplastes s'éclaircit de cette façon, il est possible de constater l'existence d'une structure polygranaire alors que le plaste est encore pratiquement incolore ou verdit légèrement. Les éléments de cette structure que nous interprétons comme des *grana* diffèrent des gouttelettes lipidiques par une visibilité bien moins grande. De cet état polygranaire, déjà réalisé dans des leucoplastes à peine verdissant, on passe à l'état, polygranaire également, des chloroplastes constitués.

Par conséquent, dans l'*Iris*, l'étude de leucoplastes riches en granulations lipidiques ne permet pas de saisir, comme dans l'exemple de l'*Arum*, l'existence d'un stade monogranaire et l'apparition d'une structure polygranaire semble avoir lieu d'emblée au moment du verdissement.

Cependant nous avons des raisons de penser que le stade monogranaire existe également au cours de l'évolution des chloroplastes chez les Iris, car nous avons observé, dans certaines feuilles, des cellules de mésophylle dont les leucoplastes étaient absolument dépourvus de granulations lipidiques et dont il était possible de suivre l'évolution en chloroplastes. Or, au moment où une légère teinte verte se manifeste dans les leucoplastes, on constate que la matière verte est condensée dans la région centrale du plaste, ou bien si le leucoplaste s'est allongé préalablement à la division, ce sont deux amas verts qui s'observent. Il semble bien que la région du leucoplaste rendue visible par le début du verdissement corresponde à un *granum* primaire. D'ailleurs, dans certains cas, nous avons pu retrouver cet élément sur des préparations fixées. Ainsi l'Iris montrerait une évolution de ses chloroplastes comparable à celle décrite plus haut dans l'*Arum*.

Ce schéma de l'évolution des leucoplastes en chloroplastes dans les feuilles d'*Arum italicum* et d'*Iris germanica*, confirme, dans une certaine mesure, les descriptions de Strugger chez l'*Agapanthus* (1954). Il apparaît

donc que les leucoplastes peuvent présenter une structure monogranaire et se transformer ultérieurement en chloroplastes polygranaires. Doit-on cependant conclure de ces faits que, en toute circonstance, les leucoplastes possèdent une telle structure, laquelle serait donc permanente et soutenir l'idée d'une continuité génétique du *granum* primaire et des *grana* d'une manière générale ? Il serait certainement prématuré de l'affirmer et quelques exemples vont nous le montrer.

Dans diverses Orchidées indigènes dont l'épiderme des feuilles possède des leucoplastes de grande taille, l'un de nous avait montré autrefois que ces leucoplastes sont dépourvus de *grana* (¹). La recherche plus récemment d'un *granum* primaire dans ces leucoplastes s'est révélée infructueuse (*fig.* 17 à 20). Dans un exemple également favorable, le *Colchicum autumnale*, où les leucoplastes des cellules épidermiques dans les feuilles sont exceptionnellement gros, ni l'étude vitale en lumière ordinaire ou en contraste de phase, ni l'étude après fixation ne nous ont permis de reconnaître la présence d'un *granum* primaire (*fig.* 21-24).

Par ailleurs l'étude des exemples classiques de leucoplastes comme ceux des écailles bulbaires de l'Oignon (*fig.* 25-27) ou ceux des cellules épidermiques des feuilles de divers Allium [*A. Porrum* (*fig.* 28-29), *A. ascalonicum*] que nous avons reprise, en particulier avec l'observation en contraste de phase, nous a conduits à la conclusion qu'il ne s'y trouvait pas de *grana* : tantôt ces leucoplastes apparaissent tout à fait homogènes, tantôt ils renferment des inclusions vacuolaires ou des granulations variables en nombre et en grosseur qu'il ne semble pas possible d'assimiler à des *grana*.

En résumé, l'étude des leucoplastes et de leur transformation en chloroplastes nous a montré que, dans certains cas, au début de l'apparition des pigments chlorophylliens, ou même avant sans doute, les leucoplastes ne possèdent qu'un unique corpuscule (*granum* primaire de Strugger) lequel semble attirer à lui les pigments (formés peut-être dans le stroma). Un peu plus tard ce *granum* se divise de telle sorte que le plaste verdissant, de monogranaire qu'il était au début, devient polygranaire. Ce mode d'évolution est peut-être assez fréquent. Enfin un certain nombre de leucoplastes tout à fait incolores et ne manifestant aucune tendance au verdissement que nous avons eu l'occasion d'étudier nous sont apparus dépourvus d'une structure granaire identifiable. Ainsi, les *grana*, ou le *granum* primaire qui les engendre ne paraissent pas correspondre à une structure générale et permanente des plastes.

(¹) P. DANGEARD, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 626 et *Le Botaniste*, 35, 1951, p. 83-107.
(²) *Protoplasma*, 43, 1954, p. 120-173.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Recherches expérimentales sur la capacité d'épuration du poumon normal vis-à-vis des poussières.* Note de MM. **Albert Policard, Jean Charbonnier** et **André Collet.**

Étude des conditions de l'épuration spontanée du poumon normal chez le Rat vis-à-vis de poussières inoffensives d'oxyde de titane introduites par empoussiérage. Prédominance de l'élimination par la voie bronchique; rôle insignifiant de la voie lymphatique. Étude microscopique de la marche de l'épuration.

Depuis longtemps, on connaît la remarquable propriété du poumon normal d'éliminer spontanément les poussières [1]. Cette capacité d'épuration est un facteur important de la pathogénie des pneumoconioses. Dans le cadre des travaux entrepris au Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France on a été amené à fixer avec précision, chez l'animal de laboratoire (Rat), les modalités de cette épuration spontanée.

Dans des conditions expérimentales dont le détail sera donné dans un travail ultérieur, plus de 160 rats, de poids et d'origine comparables, ont été soumis à un empoussiérage unique de 6 h avec des poussières d'oxyde de titane, faciles à détecter microscopiquement et chimiquement. Leur innocuité avait été fixée par des essais préalables. En utilisant la méthode très anciennement connue en physiologie, du travail en tambour rotatif, les animaux étaient obligés à une forte activité musculaire, donc à des efforts respiratoires considérables. Après cet empoussiérage unique, ils étaient sacrifiés après des intervalles allant de 2 à 56 jours. Les poumons et les ganglions trachéobronchiques étaient prélevés et soumis à deux ordres d'investigations : étude histologique pour préciser le lieu, le degré et le mode de localisation des poussières fixées, et analyse chimique parallèle, pour apprécier la teneur des organes en titane. Les conditions techniques et les résultats détaillés de cette étude chimique sont relatés dans une autre publication [2].

Les résultats d'ordre histophysiologiques obtenus se ramènent aux faits essentiels suivants :

1° Contrairement à une opinion souvent soutenue, chez l'animal normal, la voie lymphatique ne paraît pas jouer un rôle appréciable dans l'élimination des poussières. Ni histologiquement, ni chimiquement [2], on ne peut déceler en quantités appréciables, de particules dans les ganglions trachéobronchiques. La voie essentielle de l'épuration paraît être la voie bronchique. Ainsi se trouve confirmée, une fois de plus, la conception classique sur le rôle épurateur des bronches.

2° L'analyse chimique [2] montre que l'élimination des poussières est d'abord massive, puis se ralentit progressivement et que le poumon,

dans son ensemble, c'est-à-dire le total des alvéoles et des bronches intrapulmonaires, renferme encore du titane après 56 jours. Toutefois, elle ne permet pas de préciser si les poussières restantes sont contenues dans les alvéoles ou dans les voies bronchiques.

Ces recherches s'accordent avec des travaux antérieurs ([3]) montrant qu'après empoussiérage rotatif intense avec des poussières d'aluminium métallique, les bronches subissaient un premier nettoyage et qu'ensuite, les particules alvéolaires s'éliminaient à leur tour. Toutefois une petite quantité de poussières, rassemblées en certains points du poumon, persistaient encore après 15 jours.

3° L'étude histologique a fourni les données suivantes sur la situation des particules pendant cette épuration.

A. Immédiatement après les 6 h d'empoussiérage, la fraction des particules ayant atteint les alvéoles est relativement faible par rapport à la fraction fixée sur les petites bronches et les bronchioles terminales. Des amas denses sont présents sur les crêtes de bifurcation des voies aériennes. Dans les alvéoles, les poussières sont, soit libres, soit prises par des phagocytes (cellules à poussière). On relève quelques signes d'irritation et d'œdème péribronchiolaires. La répartition des particules dans le poumon est très irrégulière.

B. Après 15 jours, la quantité des particules est très réduite. A la surface de l'épithélium bronchique, parfois altéré, se trouvent de nombreux phagocytes. Progressivement, les cellules à poussières très chargées tendent à diminuer par rapport aux cellules pauvres en particules. Après 56 jours, les cellules chargées sont les plus rares. A ce moment, on observe aussi quelques cellules à poussières cheminant dans les voies aériennes.

C. Les points lymphoïdes péribronchiques renferment quelques cellules à poussières, constantes après 56 jours. Les ganglions lymphatiques médiastinaux montrent, à partir de la seconde semaine, quelques rares cellules à poussières isolées. Si la voie lymphatique participe très faiblement et toujours tardivement à l'épuration, il n'en demeure pas moins que l'essentiel de l'épuration, dans ces conditions expérimentales, s'effectue par la voie bronchique.

Il importe de souligner que ces résultats valent pour le Rat et ne peuvent être extrapolés sans réserves au poumon d'autres espèces et spécialement à celui de l'Homme. La disposition des voies bronchiques en particulier, avec ses dispositifs lymphoïdes, est trop différente dans les diverses espèces pour ne pas rendre nécessaire une grande prudence dans l'interprétation et la généralisation des faits observés. D'autre part, les empoussiérages intenses nécessairement utilisés dans ces recherches expérimentales (1 600 000 particules au centimètre cube) n'ont aucun rapport avec les conditions d'un travail industriel. Ceci explique la divergence apparente

de ces résultats avec ceux obtenus récemment chez l'Homme par E. J. King et ses collaborateurs (4). Toutefois en, les limitant au Rat, ces résultats permettent d'envisager la possibilité d'un test biologique expérimental pour l'étude des variations pathologiques et des facteurs de cette épuration spontanée du poumon vis-à-vis des poussières.

(1) J. S. HALDANE, *Trans. Inst. Mining Eng.*, 55, 1918, p. 264; MAVROGORDATO, *J. Hyg.*, 17, 1918, p. 439; PERMAR, *J. med. Res.*, 44, 1922, p. 1; H. M. CARLETON, *J. Hyg.*, 22, 1924, p. 437; P. DRINKER, *J. industr. Hyg.*, 7, 1925, p. 305; F. HAYNES, *J. Hyg.*, 25, 1926, p. 94; O. EHRISMANN, *Z. Hyg.*, 114, 1932, p. 224; D. IRWIN, *Ann. int. Med.*, 9, 1935, p. 540; L. ASCHOFF, *Verh. deut. Ges. inn. Med.*, 1936, p. 100; K. OKI et T. KOSUGI, *Trans. Soc. path. jap.*, 28, 1938, p. 361; P. GROSS, *Amer. J. clin. Path.*, 23, 1952, p. 116; A. POLICARD et A. COLLET, *Arch. mal. profess.*, 15, 1954, p. 5.

(2) L. LE BOUFFANT, *Rev. Industrie minérale* (en cours de publication).

(3) A. POLICARD, *C. R. Soc. Biol.*, 25 novembre 1940.

(4) E. J. KING, B. A. NAQUIRE et G. NAGELSCHMIDT, *Brit. J. industr. Med.*, 13, 1956, p. 23.

M. le **PRÉSIDENT** dépose sur le Bureau le volume 13, deuxième série des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la SOCIÉTÉ HELVÉTIQUE DES SCIENCES NATURELLES.

M. **ALBERT PÉRARD** s'exprime dans les termes suivants :

A la séance du 21 novembre 1955, en présentant à l'Académie le premier volume des *Actes du Cinquième Congrès de Chronométrie*, de la part de M. RENÉ BAILLAUD, président du Congrès et de l'Ingénieur général PAUL LIBESSART, secrétaire, j'avais signalé que deux autres volumes devaient suivre. Voici le deuxième.

Il est entièrement consacré aux instruments et méthodes de mesure des intervalles de temps. Successivement y sont présentées les communications relatives aux énormes intervalles (temps géologique) aux intervalles de grandeur moyenne, étudiés par les procédés que met à notre disposition l'horlogerie mécanique, électrique, radioélectrique, et à la mesure des petits ou très petits intervalles de temps par des appareillages modernes permettant d'atteindre une limite inférieure de précision de l'ordre de 10^{-12}.

Un chapitre spécial est consacré aux méthodes de contrôles horlogers, un autre aux chronographes de types très divers, un autre enfin aux méthodes stroboscopiques.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** présente :

— un Ouvrage de M. NEPTALÍ ZÚÑIGA, intitulé *Pedro Vicente Maldonado, un científico de América*, qui fut Correspondant de l'Académie des Sciences;

— le fascicule de janvier 1956 du *Bulletin de la Société d'étude du XVIIe siècle* contenant un article de M. MAURICE CAULLERY intitulé : *La biologie au XVIIe siècle*.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs les plis cachetés suivants sont ouverts par M. le Président :

n° 13 177, accepté en la séance du 21 décembre 1953. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section d'Économie rurale.

n° 13 502, accepté en la séance du 14 novembre 1955. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section d'Astronomie.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section de Géométrie, en remplacement de M. *Émile Borel*, décédé.

Le nombre des votants étant de 63, le scrutin donne le résultat suivant :

	Nombre de suffrages
M. Maurice Fréchet	54
M. Paul Lévy	5
M. Henri Cartan	1
M. Paul Dubreil	1
Bulletins blancs	2

M. **Maurice Fréchet** ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, les Correspondants suivants sont élus pour la Section de Géométrie : M. **Henri Milloux**, en remplacement de M. *Henri Dulac*, décédé ; M. **Carl Ludwig Siegel**, en remplacement de M. *Hermann Weyl*, décédé ; M. **Marston Morse**, en remplacement de M. *Frédéric Riesz*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Jean Meybeck. *La Recherche et l'Industrie Textile, son développement dans le monde, en France, et sur le plan régional.*

2° École Normale Supérieure, Séminaire Henri Cartan. *Algèbres d'Eilenberg-Maclane et Homotopie* (2e édition multigraphiée, revue et corrigée).

GÉOMÉTRIE. — *Algèbre caractéristique projective des variétés presque-complexes.* Note de M. **Michel Zisman**, présentée par M. Joseph Pérès.

Sur une variété presque complexe, on définit un fibré principal $\mathcal{E}$ de groupe structural $PU(n)$. Étude de l'algèbre caractéristique de la fibration $\mathcal{E} \to V_{2n}$.

Si V_{2n} est une variété différentiable presque-complexe on peut munir $V_{2n} \times R^2$ d'une structure de variété différentiable presque-complexe canonique. On peut donc définir (en se restreignant aux points de V_{2n} identifiés aux points de $V_{2n} \times \{0\}$) un espace fibré principal $E' \to V_{2n}$ à groupe structural $GL(n+1, C)$. Soit $\mathcal{E}'$ l'espace fibré subordonné à E' de groupe $U(n+1)$, $\mathcal{C}$ le centre de $U(n+1)$. $\mathcal{E} = \mathcal{E}'/\mathcal{C} \to V_{2n}$ est un espace fibré principal de groupe $PU(n)$ le groupe projectif unitaire.

On se propose d'étudier l'algèbre caractéristique de la fibration $\mathcal{E} \to V_{2n}$ [$U(n+1)$ sera désigné par G].

1. *Réduction du problème.* — Soient : $E_G \to B_G$ un espace universel pour G; $E(G/\mathcal{C}) \to B(G/\mathcal{C})$ un espace universel pour $G/\mathcal{C}$; $\bar{f}_1 : \mathcal{E}' \to E_G$ un G-homomorphisme définissant $\mathcal{E}'$ et $f_1 : V_{2n} \to B_G$ l'application induite sur les bases; $\bar{h} : (E_G)/\mathcal{C} \to E_G$ un $G/\mathcal{C}$-homomorphisme définissant $(E_G)/\mathcal{C}$ et $h : B_G \to B(G/\mathcal{C})$ l'application induite sur les bases; $\bar{f} : \mathcal{E} \to E(G/\mathcal{C})$ un $G/\mathcal{C}$-homomorphisme définissant $\mathcal{E}$ et f l'application $V_{2n} \to B(G/\mathcal{C})$ induite sur les bases.

$\bar{f}_1$ induit par passage au quotient par $\mathcal{C}$ un $G/\mathcal{C}$ homomorphisme

$$\bar{f}_2 : \quad \mathcal{E} \to (E_G)/\mathcal{C}.$$

$\bar{h} \circ \bar{f}_2$ est un $G/\mathcal{C}$ homomorphisme $\mathcal{E} \to E(G/\mathcal{C})$ qui induit l'application $h \circ f_1 : V_{2n} \to B(G/\mathcal{C})$ mais $E(G/\mathcal{C})$ étant universel pour $G/\mathcal{C}$, $h \circ f_1$ est homotope à f donc

$$f^* H(B(G/\mathcal{C})) = f_1^* \circ h^* H(B(G/\mathcal{C})).$$

2. *L'homomorphisme h^*.* — Soit μ une connexion sur l'espace fibré $E_G \to B_G$ [les notations sont celles de H. Cartan ([1])] μ induit un isomorphisme (noté encore μ) de $I_S(G)$ sur $H(B_G)$ [ou tout au moins sur les éléments de $H(B_G)$ de degré $< 2k$ si (B_G) est classifiant jusqu'à l'ordre k. On choisit $k > n$ une fois pour toutes].

Les formes différentielles de $(E_G)/\mathcal{C}$ s'identifient aux formes α de E_G telles que

$$i(z)\alpha = 0, \qquad \theta(z)\alpha = 0;$$

z étant le générateur du centre de l'algèbre de Lie de G. Soit $\mathfrak{g}$ l'algèbre de Lie de G; celle de $G/\mathcal{C}$ est $\mathfrak{g}/z$. Comme $\mathfrak{g} = z + [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$, $\mathfrak{g}/z$ s'identifie à une sous-algèbre de $\mathfrak{g}$, $A(\mathfrak{g}/z)$ à une sous-algèbre de $A(\mathfrak{g})$. Les opérateurs $i(x)$,

$\theta(x)$ $(x \in \mathfrak{g})$ opèrent sur $A(\mathfrak{g}/z)$ et $i(\bar{x})\alpha = i(x)\alpha$, $\theta(\bar{x})\alpha = \theta(x)\alpha$ [$\alpha \in A(\mathfrak{g}/z)$ $\bar{x} =$ classe de x modulo z].

De même $\bar{\alpha}$ étant l'opérateur différentiel de $A(\mathfrak{g}/z)$

$$\bar{d}\alpha = d\alpha, \qquad \alpha \in A(\mathfrak{g}/z).$$

Soient $W(\mathfrak{g})$ et $W(\mathfrak{g}/z)$ les algèbres de Weil de $\mathfrak{g}$ et $\mathfrak{g}/z$, $W(\mathfrak{g}/z)$ s'identifie à une sous-algèbre de $W(\mathfrak{g})$.

Les opérateurs $i(\bar{x})$, $\theta(\bar{x})$, $\bar{\delta}$ sont compatibles avec cette identification. C'est évident pour $i(\bar{x})$ et $\theta(\bar{x})$, et d'autre part, en prenant une base de $\mathfrak{g}$ adaptée à $\mathfrak{g} = z + [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$ les formules (12), (13) et (14) de H. Cartan montrent que c'est aussi vrai pour $\bar{\delta}$.

La connexion μ induit une connexion $\bar{\mu}$ de $(E_G)/\mathcal{C} \to B_G$ et $\bar{\mu}\alpha = \mu\alpha$ si α est une forme de $(E_G)/\mathcal{C}$, identifiée canoniquement à une forme de E_G. $\bar{\mu}$ s'étend à une application (notée aussi $\bar{\mu}$) de $W(\mathfrak{g}/z)$ dans l'algèbre des formes différentielles de $(E_G)/\mathcal{C}$ et $\bar{\mu}\omega = \mu\omega$ si $\omega \in W(\mathfrak{g}/z) \subset W(\mathfrak{g})$.

Il résulte de ce qui précède que $I_S(\mathfrak{g}/z)$ est une sous-algèbre de $I_S(\mathfrak{g})$ et que $\bar{\mu} I_S(\mathfrak{g}/z)$ est la restriction de μ à $I_S(\mathfrak{g}/z)$. Mais on sait que

$$h^* : \quad H(B(G/\mathcal{C})) = \bar{\mu}(I_S(\mathfrak{g}/z)).$$

D'autre part $I_S(\mathfrak{g})$ est engendrée par $\sigma_1 = \tilde{x}'_1 + \ldots + \tilde{x}'_{n+1}$, $\sigma_2 = \Sigma \tilde{x}'_1 \tilde{x}'_2$, $\ldots$, $\sigma_{n+1} = \tilde{x}'_1 \tilde{x}'_2 \ldots \tilde{x}'_{n+1}$ où les x_i forment la base classique de la sous-algèbre de Cartan de $U(n+1)$ constituée par les matrices diagonales.

On a donc : *l'algèbre* $h^* H(B(G/\mathcal{C}))$ *est engendrée par les* $\sigma'_2, \ldots, \sigma'_{n+1}$ *où*

$$(1) \quad \sigma'_p = \sigma_p - \sigma_1 \sigma_{p-1} \frac{n-p+2}{n+1} + \ldots + (-1)^q \sigma_1^q \sigma_{p-q} \frac{(n-p+2)\ldots(n-p+q+1)}{q!\,(n+1)^q} + \ldots + (-1)^p \sigma_1^p \frac{(n-p+2)\ldots(n+1)}{p!\,(n+1)^p}.$$

3. *L'homomorphime* f_1^*. — L'espace fibré $\mathcal{E}' \to V_{2n}$ admet une structure subordonnée à groupe $U(n)$ $\mathcal{E}'_1 \to V_{2n}$ qui est la fibration classique obtenue à partir d'une variété presque-complexe.

Comme $U(n+1) \supset U(n)$, E_G est universel pour $U(n)$, de base B_1. On note ρ l'application $B_1 \to B$ introduite par A. Borel, $\eta_1 : V_{2n} \to B_1$ l'application telle que $\eta_1^{-1} E_G = \mathcal{E}'_1$, et η l'application $\rho \circ \eta_1$.

Soit $\mathcal{H}$ l'espace fibré principal de base V_{2n} de fibre $U(n+1)$ image inverse de η. $\mathcal{E}'_1 \subset \mathcal{H}$; il est alors facile de voir que $\mathcal{E}'$ et $\mathcal{H}$ sont G-isomorphes. η et f_1 sont alors homotopes et $f_1^* = \eta_1^* \circ \rho^*$.

η_1^* est l'homomorphisme habituel donnant les classes caractéristiques d'une variété presque-complexe.

$\rho^* : I_S(U(n+1)) \to I_S(U(n))$ est la restriction à $\tilde{x}'_2 \ldots \tilde{x}'_{n+1}$ des polynomes de $I_S(U(n+1))$ ([2]).

$\rho^{\star} \circ h^{\star}$ H(B(G/$\mathcal{E}$)) est donc engendrée par $c'_2, \ldots, c'_n$:

$$(2) \qquad c'_p = c_p - c_1 c_{p-1} \frac{(n-p+2)}{n+1} + \ldots + (-1)^p c_1^p \frac{(n-p+2)\ldots(n+1)}{p!(n+1)^p},$$

où les c_p sont les fonctions symétriques élémentaires de $\tilde{x}'_2, \ldots, \tilde{x}'_{n+1}$ c'est-à-dire, d'après Borel-Serre (³) les classes de Chern de B_1.

Si l'on pose $\eta_1^{\star}(c_p) = C_{2p}$, $\eta_1^{\star}(c'_p) = C'_{2p}$ on a

THÉORÈME. — *L'algèbre caractéristique de la fibration $\mathcal{E} \to V_{2n}$ est engendrée par $c'_2, \ldots, c'_{2n}$ où*

$$(3) \qquad C'_{2p} = C_{2p} - C_2 C_{2p-2} \frac{n-p+2}{n+1} + \ldots + (-1)^p C_2^p \frac{(n-p+2)\ldots(n+1)}{p!(n+1)^p},$$

les c_{2p} étant les classes de Chern de la variété presque-complexe V_{2n}.

En particulier cette algèbre caractéristique coïncide avec celle de Chern si et seulement si $C_2 = 0$.

(¹) *Colloque de Topologie algébrique* (*espace fibré*), Bruxelles, 1950, exposés 1 et 2.
(²) *Cf.* BOREL, *Thèse*, prop. 28-2; *Ann. Math.*, 57, 1953, p. 115-207.
(³) A. BOREL et J. P. SERRE, *Amer. J. Math.*, 75, 1953, p. 409-448.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Influence de l'émission d'un jet au bord de fuite d'un profil sur l'écoulement autour de ce profil.* Note de M. **ROBERT LEGENDRE**, présentée par M. Maurice Roy.

La discontinuité de la vitesse de l'écoulement potentiel extérieur à la traversée d'un jet infiniment délié, émis au bord de fuite d'un profil, est proportionnelle à la courbure du jet, et ceci détermine l'écoulement.

1. Une référence théorique, jouant le rôle du schéma de Joukowsky retenu pour l'écoulement autour d'un profil sans jet, est obtenue par substitution d'écoulements irrotationnels de fluides parfaits aux écoulements de fluides visqueux dans le jet et à l'extérieur du jet. Les frontières du jet, infiniment voisines, sont deux nappes de tourbillons le long desquelles le frottement est négligé. Les deux nappes peuvent être confondues en une seule pour l'étude de l'écoulement extérieur.

Pour simplifier les formules, les deux fluides sont supposés incompressibles, mais cette restriction pourrait être facilement levée.

2. La vitesse, la masse spécifique, la pression, la pression d'arrêt sont désignées par V, ρ, p, P, avec accentuation pour le fluide du jet et avec les indices 1 et 2 aux frontières convexe et concave du jet.

Si δn est l'épaisseur du jet, R son rayon de courbure, δq son débit, la

variation supposée faible, de vitesse, entre les frontières du jet satisfait à

$$\frac{\delta V'}{V'} \sim \frac{V'_2 - V'_1}{V'_m} \sim \frac{\delta n}{R} \sim \frac{\delta q}{\rho' R V'_m},$$

où V'_m est une valeur moyenne de V' dans l'épaisseur du jet.

L'équilibre des pressions aux frontières du jet entraîne

$$p_1 = p'_1 = P - \frac{\rho V_1^2}{2} = P' - \frac{\rho' V_1'^2}{2}; \qquad p_2 = p'_2 = P - \frac{\rho V_2^2}{2} = P' - \frac{\rho' V_2'^2}{2}.$$

L'élimination des vitesses du jet fournit

$$\delta V = V_2 - V_1 \sim \frac{\delta q}{R\sqrt{\rho\rho'}}\sqrt{1 + \frac{P' - P}{\frac{\rho V_m^2}{2}}} = \frac{k}{R} V_0 l,$$

ou V_m est une moyenne des vitesses V_1 et V_2 qui peut être confondue avec la vitesse à l'infini V_0, et l une longueur de référence du profil. Le coefficient k est alors sensiblement une constante le long du jet pour un débit donné δq et la discontinuité, à la traversée du jet, de la vitesse de l'écoulement potentiel extérieur, pour l'étude duquel l'épaisseur du jet est négligée, est proportionnelle à la courbure du jet.

3. Le raisonnement ci-dessus n'est pas valable près de l'émission d'un jet notablement incliné sur la bissectrice du dièdre de bord de fuite, car les vitesses V_1 et V_2 sont alors nulles ou infinies et les variations de V' dans l'épaisseur du jet ne sont pas infiniment petites. Ces singularités locales ne sont pas prises en considération, car leur étude devrait tenir compte des conditions d'émission du jet. Il semble toutefois prudent de limiter les premières applications aux jets émis tangentiellement à des bords de fuite de profils effilés, éventuellement en prolongeant le profil par un petit élément mince dans la direction du jet.

4. Le potentiel complexe $V_0 F$ de l'écoulement extérieur est la somme du potentiel complexe de l'écoulement correspondant à $\delta q = 0$ et du potentiel induit par les tourbillons de la nappe unique représentant le jet dont l'intensité est déterminée par la discontinuité de vitesse δV.

Si $Z(\omega)$ est la transformation conforme faisant correspondre l'extérieur du cercle de rayon 1 dans le plan $\zeta = e^{i\omega}$ à l'extérieur du profil, dont l'échelle et l'orientation sont choisies de manière que $Z\zeta = 1$ pour ζ infini et que $\omega = 0$ au bord de fuite, le potentiel est défini par

$$F = \cos(\omega - \alpha) - \omega \sin\alpha + k\int_J \frac{L}{R}\left[i \ln\left(\frac{\sin\frac{\omega - \omega_0}{2}}{\sin\frac{\omega - \bar{\omega}_0}{2}}\right) + i\frac{\omega}{2}\left(\cot g \frac{\omega_0}{2} - \cot g \frac{\bar{\omega}_0}{2}\right)\right] |dZ_0|$$

où α est l'incidence, caractérisée d'ailleurs par $F_Z = e^{-i\alpha}$ pour Z infini, tandis que le contour d'intégration J est le jet le long duquel l'affixe est $Z_0 = Z(\omega_0)$.

5. Le jet doit satisfaire à la condition que l'une des deux déterminations de la vitesse $\overline{F}_{\overline{Z}}$, en chacun de ses points, lui soit tangente, la différence de ces deux déterminations étant déjà tangente au jet.

La forme du jet est connue pour $\delta q = k = 0$ et, d'une manière plus générale, si la solution du problème est établie pour une valeur de k, la méthode ci-après permet de rechercher la solution correspondant à $k + \delta k$.

La forme du jet correspondant à k est introduite en première approximation dans l'expression du potentiel pour $k + dk$, avec simple remplacement de k par $k + dk$ en facteur de l'intégrale. La vitesse $\overline{F}_{\overline{Z}}$ n'est plus alors tangente au jet, mais l'intégration de la moyenne de ses deux déterminations fournit une seconde approximation de la forme du jet :

$$\lambda(F) = \frac{2}{F_{1Z} + F_{2Z}}; \qquad z = \int \lambda \, dF.$$

6. La présente Note rassemble les principaux résultats d'une Note intérieure à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques, en date du 20 avril 1954, et les généralise, aux paragraphes 4 et 5, en évitant de préciser la forme du profil et les conditions d'émission du jet.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une théorie linéaire du soufflage au bord de fuite d'un profil d'aile*. Note de M. **Lucien Malavard**, présentée par M. Maurice Roy.

Dans la Note précédente [1], R. Legendre montre que l'on peut représenter l'action d'un soufflage au bord de fuite d'un profil d'aile en prolongeant l'obstacle par un jet infiniment délié, dont l'effet sur l'écoulement extérieur correspond à celui d'une ligne de discontinuité de vitesses ou de distribution tourbillonnaire.

Nous conservons ce schéma et admettons de plus les hypothèses classiques de la linéarisation : le profil d'aile est considéré comme infiniment mince, de faible courbure relative et disposé à une incidence petite; la ligne de jet est supposée peu inclinée sur la direction Ox du courant général. Soient $y = h(x)$ l'équation du profil de corde l et $y = j(x)$ l'équation inconnue de la ligne de jet.

Le potentiel des vitesses de l'écoulement $\Phi(x, y)$ peut être écrit sous la forme

$$\Phi(x, y) = V_0 x + \varphi(x, y),$$

où $\varphi(x, y)$ représente le potentiel de perturbation dû à la présence du profil et du jet qui le prolonge; V_0 est la vitesse de l'écoulement à l'infini. D'après

les hypothèses admises, les pentes h'_x et j'_x sont faibles, ainsi que les composantes $u = \varphi'_x$ et $v = \varphi'_y$ de la vitesse de perturbation, de sorte que les conditions de glissement du fluide le long du profil et du jet peuvent s'écrire, en négligeant comme il est habituel les termes du second ordre et en projetant sur l'axe Ox :

$$(1) \qquad \text{pour } -\frac{l}{2} < x < +\frac{l}{2}, \qquad v = \varphi'_y = V_0 h'_x;$$

$$(2) \qquad \text{pour } +\frac{l}{2} < x < +\infty, \qquad v = \varphi'_y = V_0 j'_x.$$

La discontinuité des pentes $(h'_x - j'_x)$ au bord de fuite $x = +l/2$ définit l'inclinaison du jet de soufflage par rapport au profil.

Ces conditions aux limites entraînent que le potentiel φ et la composante u soient impairs en y et subissent une discontinuité à la traversée du segment $[-(l/2), +\infty]$ de l'axe Ox en prenant des valeurs opposées en des points de même abscisse situés de part et d'autre de ce segment. On peut ainsi limiter la détermination de $\varphi(x, y)$ [ou de $u(x, y)$] à un demi-plan xOy, du côté $y > 0$, par exemple.

Reprenant le raisonnement de la Note citée de R. Legendre, mais en considérant cette fois la différence de pression δp aux frontières convexe et concave du jet, on peut écrire

$$(3) \qquad \delta p = \frac{\delta q\, V'_m}{R} \approx \delta q\, V'_m j''_{x^2}.$$

Cette différence de pression se retrouve dans le fluide extérieur en bordure du jet où l'on a, avec les hypothèses admises, $\delta p = 2\rho V_0 u$, u désignant ici la composante horizontale de la vitesse de perturbation sur le segment $(+l/2, +\infty)$ du côté $y > 0$, la concavité du jet étant supposée de ce côté.

L'équilibre des pressions permet ainsi d'écrire :

$$(4) \qquad u = \frac{\delta q V'_m}{2\rho V_0} j''_{x^2} = \frac{C_\mu l}{4} \frac{V'_m}{V'_j} V_0 j''_{x^2},$$

où V'_j correspond à la vitesse d'émission du jet et C_μ désigne le coefficient de débit de quantité de mouvement défini par :

$$C_\mu = 2\,\delta q \frac{V_j}{\rho V_0^2 l}.$$

Lorsque $V_j \gg V_0$, on peut admettre, sans erreur notable, que dans (4) le rapport V'_m/V'_j est égal à l'unité ; on retrouve ainsi le résultat prévu par R. Legendre : à la traversée du jet, la discontinuité de vitesse de l'écoulement extérieur $(2u)$ est proportionnelle à la courbure du jet $(1/R \approx j''_{x^2})$; dans l'approximation linéaire, le facteur de proportionnalité k est égal à $C_\mu/4$.

Compte tenu de (2), l'expression (4) peut alors s'écrire :

$$(5) \qquad u = \frac{C_\mu l}{4} v'_x = \frac{C_\mu l}{4} u'_y,$$

ou encore, en intégrant, pour faire apparaître la valeur que prend le potentiel de perturbation $\varphi(x)$ le long du segment $(+l/2, +\infty)$ du côté $y > 0$:

$$\varphi = \frac{C_\mu l}{4}\varphi'_y + \bar{\varphi}. \tag{6}$$

La constante d'intégration $\bar{\varphi}$, *a priori* inconnue, peut être déterminée lorsque l'on a fixé l'orientation du jet $(j'_x)_{B.F.}$ à sa sortie ; on a en effet

$$\bar{\varphi} - \varphi_{B.F.} = -\frac{C_\mu l}{4}V_0(j'_x)_{B.F.},$$

où $\varphi_{B.F.}$ correspond à la valeur que prend φ au bord de fuite $(x = l/2)$.

En définitive, le problème revient à déterminer une fonction harmonique $\varphi(x, y)$ définie dans un demi-plan xOy par les données aux limites suivantes sur l'axe Ox :

a. $\varphi = 0$ pour $-\infty < x < -l/2$;

b. La condition de Neumann (1) pour $-l/2 < x < +l/2$;

c. La condition de Fourier (6) pour $+l/2 < x < +\infty$;

d. La condition (7) pour $x = l/2$.

Les applications pratiques les plus intéressantes concernent les cas suivants :

1° *Plaque en incidence, soufflage régulier.* — α étant l'angle d'attaque, on a $h'_x = (j'_x)_{B.F.} = -\alpha$, d'où les conditions particulières :

b. $$\varphi'_y = -V_0\alpha;$$

d. $$\bar{\varphi} - \varphi_{B.F.} = \frac{C_\mu l}{4}V_0\alpha.$$

2° *Plaque à l'incidence nulle, volet braqué d'un angle* β, *soufflage régulier.* — Soit x_1 l'abscisse du point d'articulation du volet, on a

b. $\varphi'_y = 0$ pour $-\frac{l}{2} < x < x_1$ et $\varphi'_y = -U\beta$ pour $x_1 < x < +\frac{l}{2}$;

d. $$\bar{\varphi} - \varphi_{B.F.} = +\frac{C_\mu l}{4}V_0\beta.$$

3° *Plaque à l'incidence nulle, soufflage singulier.* — Le jet est émis dans la direction qui fait l'angle $-\theta$ avec Ox :

b. $$\varphi'_y = 0;$$

d. $$\bar{\varphi} - \varphi_{B.F.} = \frac{C_\mu l}{4}V_0\theta.$$

La solution pratique des problèmes 1°, 2°, et 3° a été obtenue de deux manières : par une méthode de calcul, développée par R. Siestrunck et J. Bernard, et par une méthode d'analogie rhéoélectrique qui fera l'objet d'une publication ultérieure.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2438.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une méthode de détermination numérique des potentiels de perturbation dans la théorie linéarisée du soufflage au bord de fuite des profils d'ailes.* Note de MM. **Raymond Siestrunck** et **Jean-J. Bernard**, présentée par M. Maurice Roy.

Les potentiels de perturbation qui se présentent dans la théorie linéarisée du soufflage au bord de fuite sont définis par des conditions aux limites écrites sur la coupure $(-l/2, +\infty)$ du plan de la variable complexe z et dont L. Malavard a présenté dans la Note précédente (1) les cas fondamentaux. Une transformation telle que

$$(1)\qquad Z = \frac{\sqrt{l} - i\sqrt{z + \frac{l}{2}}}{\sqrt{l} + i\sqrt{z + \frac{l}{2}}},$$

où l'on convient par exemple de choisir la détermination du radical dont la partie imaginaire est positive, fait correspondre au plan z entaillé de la coupure indiquée l'extérieur du cercle $|Z| = 1$; les portions $\mathcal{J}(Z) \gtrless 0$ de ce dernier correspondent respectivement à l'intrados et à l'extrados de l'ensemble profil-jet. Dans le plan Z, le potentiel φ reste une fonction impaire de l'ordonnée; il présente en $Z = -1$ une singularité tourbillonnaire dont l'intensité est égale à la circulation globale $2\overline{\varphi}$ autour de la nappe de discontinuité profil-jet, mais est régulier (et nul) au voisinage du point à l'infini du plan Z, homologue du point $z = -3l/2$. On pourra donc poser

$$(2)\qquad \varphi = \mathcal{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{ia_n}{Z^n}, \qquad Z = re^{i\theta}, \qquad r \geq 1,$$

en se proposant de déterminer les constantes réelles a_n. Dans le cas important du soufflage singulier sur une plaque à incidence nulle, les conditions aux limites déterminant φ s'écrivent, sur le cercle :

$$(3)\qquad \begin{cases} 0 < \theta < \dfrac{\pi}{2}, \qquad \varphi'_r = 0; \qquad \varphi\left(\pm\dfrac{\pi}{2}\right) = -C_\mu \dfrac{lV\Theta}{4} \mp \overline{\varphi}; \\[2ex] \varphi = \dfrac{C_\mu}{4}\left|\operatorname{cotg}\dfrac{\theta}{2}\right| \cos^2\dfrac{\theta}{2}\,\varphi'_r \begin{cases} -\overline{\varphi} & \text{si } \dfrac{\pi}{2} < \theta < \pi, \\[1ex] +\overline{\varphi} & \text{si } -\pi < \theta < -\dfrac{\pi}{2}; \end{cases} \end{cases}$$

elles sont du type général de Fourier, et peuvent être représentées sur le cercle entier par une relation de la forme :

$$(4)\qquad P\varphi + Q\varphi'_r + R = 0,$$

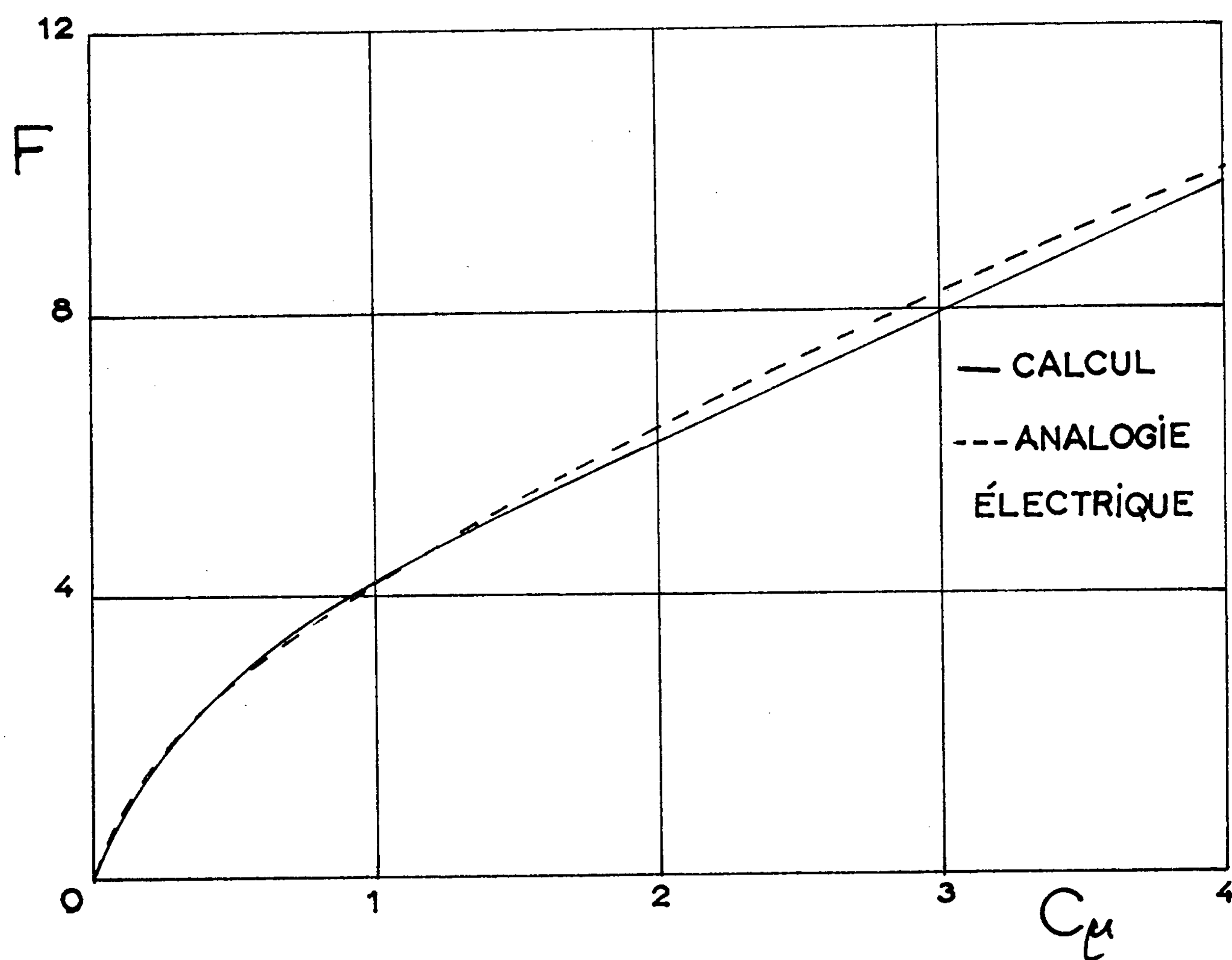
P, Q, R étant des coefficients discontinus pour $\theta = \pm\pi/2$, les deux premiers

pairs, le troisième impair; leurs développements en séries de Fourier en θ peuvent être écrits immédiatement, sauf celui de Q dans lequel figure le module de la transformation (1); on a d'ailleurs

$$Q = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\Sigma(-1)^n \frac{\cos(2n+1)\theta}{2n+1} + \frac{C_\mu}{4}\Sigma b_n \cos n\theta,$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{2}} \left|\operatorname{cotg}\frac{\theta}{2}\right| \cos^2\frac{\theta}{2}\cos n\theta\, d\theta = b_{n-1} + \frac{1}{\pi}\begin{cases} \dfrac{1}{n-2} - \dfrac{2n+1}{n^2-1} & \text{si } n = 4p, \\ \dfrac{1}{n+1} - \dfrac{2n-3}{n(n-2)} & \text{si } n = 4p+1, \\ \dfrac{3}{n} - \dfrac{2n+1}{n^2-1} & \text{si } n = 4p+2, \\ \dfrac{3}{n-1} - \dfrac{2n-3}{n(n-2)} & \text{si } n = 4p+3. \end{cases}$$

La condition ([4]), écrite au moyen de ces développements et de (2) donne, par identification des termes sinusoïdaux un système d'équations linéaires



en a_n dont la résolution mécanique ne présente pas de difficulté, au moins pour les valeurs suffisamment grandes du coefficient C_μ. Le coefficient de portance globale du profil est alors $C_z = 4\bar{\varphi}/V_0 l$ ou, sous forme homogène pour faire

apparaître l'inclinaison Θ du jet au bord de fuite :

$$C_z = C_\mu \frac{\overline{\varphi}}{\overline{\varphi} - \varphi_{B.F.}} \Theta = \Theta F(C_\mu).$$

La détermination de la fonction F, qui ne demande que la connaissance numérique de $\varphi_{B.F.}/\overline{\varphi}$ (cette dernière constante étant évidemment prise égale à l'unité dans les calculs), a été effectuée par la méthode précédente pour un nombre de termes a_n allant de 10 à 25, calculés par les services de calcul mécanographique de l'Office National d'Études et de Recherches aéronautiques et dont le tableau ci-dessous donne les dix premiers pour des valeurs raisonnables de C_μ; les résultats concernant la fonction et représentés sur la figure sont en plein accord avec ceux de la méthode d'analogie électrique développée par ailleurs.

C_μ	0,08.	0,2.	0,4.	0,8.	1.	2.	3.	4.
a_1	−0,8887	−0,8666	−0,8604	−0,8346	−0,8244	−0,7810	−0,7478	−0,7200
a_2	0,4571	0,4660	0,4584	0,4599	0,4598	0,4577	0,4537	0,4493
a_3	−0,1458	−0,1568	−0,1691	−0,1810	−0,1850	−0,2019	−0,2133	−0,2225
a_4	0,1311	0,1071	0,1096	0,1119	0,1130	0,1196	0,1258	0,1309
a_5	−0,1305	−0,1540	−0,1453	−0,1388	−0,1370	−0,1309	−0,1278	−0,1215
a_6	0,1561	0,1353	0,1332	0,1377	0,1300	0,1262	0,1233	0,1116
a_7	−0,0463	−0,0702	−0,0821	−0,0757	−0,0882	−0,0903	−0,0930	−0,0776
a_8	0,0765	0,0883	0,0624	0,0648	0,0664	0,0637	0,0673	0,0626
a_9	−0,0676	−0,0692	−0,0750	−0,0701	−0,0686	−0,0500	−0,0534	−0,0534
a_{10}	0,0927	0,0844	0,0735	0,0620	0,0583	0,0424	0,0383	0,0362

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2440.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Algèbre multilinéaire et quantification du champ des photons.* Note (*) de M. **Daniel Kastler**, présentée par M. Louis de Broglie.

La quantification du champ des photons est formellement simplifiée par la considération de l'algèbre symétrique sur le produit tensoriel d'un espace L^2_σ et de l'espace de Minkowski complexe. L'invariance de Lorentz est manifeste. On décrit explicitement la fonctionnelle d'état du champ. L'opérateur de champ se présente sous forme compacte, sans recours à l'analyse de Fourier. La métrique de Gupta et Bleuler (1) s'interprète de façon simple.

Dans ce qui suit M désigne l'espace réel de Minkowski, g l'opérateur linéaire régulier qui l'applique sur son espace dual $\mathcal{M}$ (2) et définit dans M un produit scalaire $(\overline{x}, \overline{y})$ de signature 1, 1, 1, —1.

$$\underline{x} = g\overline{x} \qquad \overline{x} = g^{-1}\underline{x} \qquad \overline{x} \in M \quad \underline{x} \in \mathcal{M}$$
$$(\overline{x}, \overline{y}) = \underline{x}(\overline{y}) = g\overline{x}(\overline{y}) \qquad \overline{x}, \overline{y} \in M.$$

Le prolongement complexe $\mathcal{M}'$ de $\mathcal{M}$ sera considéré comme l'antidual (3) du prolongement complexe M′ de M. g étendu par linéarité mettra M′ et $\mathcal{M}'$ en relation biunivoque et définira dans M′ un produit scalaire à symétrie hermitique prolongeant le produit scalaire réel de M.

Des bases duales $\bar{e}_\mu$ et $\underline{\varepsilon}^\mu$, $\mu = 0, 1, 2, 3$ dans M′ et $\mathcal{M}'$ donnent alors lieu aux relations

$$\underline{\varepsilon}^\nu(\bar{e}_\mu) = \delta_{\mu\nu}, \qquad g_{\mu\nu} = (\bar{e}_\mu, \bar{e}_\nu), \qquad g^{\mu\nu} = (\bar{\varepsilon}^\mu, \bar{\varepsilon}^\nu) = (g^{-1}, \underline{\varepsilon}^\mu \quad g^{-1}\underline{\varepsilon}^\nu),$$
$$\underline{e}_\mu = g\bar{e}_\mu = g_{\mu\nu}\underline{e}^\nu, \qquad \bar{\varepsilon}^\nu = g^{-1}\underline{\varepsilon}^\nu = g^{\mu\nu}\bar{e}_\mu$$
$$x^\mu = \underline{\varepsilon}^\mu(\bar{x})^\star, \qquad \bar{x} = x^\mu \bar{e}_\mu \in \mathrm{M}'; \qquad x_\mu = \underline{x}(\bar{e}_\mu), \qquad \underline{x} = x_\mu \underline{\varepsilon}^\mu \in \mathcal{M}',$$

les bases de Lorentz étant caractérisées par

$$\bar{e}_\mu \in \mathrm{M}, \qquad \mu = 0, 1, 2, 3, \qquad g_{\mu\nu} = (-1)^{\delta_{\mu 0}}\delta_{\mu\nu}.$$

Le transposé dans $\mathcal{M}'$ de S opérant linéairement dans M′ sera noté S′

$$\underline{y}(\mathrm{S}\bar{x}) = \mathrm{S}'\underline{y}(\bar{x}). \qquad \bar{x} \in \mathrm{M}', \qquad \underline{y} \in \mathcal{M}'.$$

Fonctions d'onde d'un seul photon. — Soit K_μ l'espace des fonctions complexes $\psi(\underline{s}, \bar{\xi})$ antilinéaires par rapport à $\underline{s} \in \mathcal{M}'$ et solutions en $\bar{\xi} \in \mathrm{M}$ de l'équation de Klein Gordon

$$(1) \qquad (\square - \mu^2)\psi(\underline{s}, \bar{\xi}) = 0,$$

lesquelles pourront, moyennant la convention

$$\psi(\underline{s}, \bar{\xi}) = \underline{s}(\bar{\psi}(\bar{\xi}))^\star$$

être considérées comme des vecteurs $\bar{\psi} \in \mathrm{M}'$ fonctions de $\bar{\xi} \in \mathrm{M}$.

Les k^ν étant des coordonnées de Lorentz, nous posons

$$\psi(\underline{s}, \bar{\xi}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiiint_{-\infty}^{+\infty} 2\,\delta(k^2 + \mu^2)\psi_{\mathcal{F}}(\underline{s}, \bar{k})\, e^{i(\bar{k}, \bar{x})}\, dk^0\, dk^1\, dk^2\, dk^3$$
$$= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_{\mathrm{C}_\mu} \psi_{\mathcal{F}}(\underline{s}, \bar{k})\, e^{i(\bar{k}, \bar{x})} \frac{dk^1\, dk^2\, dk^3}{|k^0|},$$

et, pour $\bar{\psi}, \bar{\psi}' \in \mathrm{K}_\mu$,

$$(2) \qquad (\bar{\psi} \,|\, \bar{\psi}') = \iiint_{\mathrm{C}_\mu} (\bar{\psi}_{\mathcal{F}}(\bar{k}), \bar{\psi}'_{\mathcal{F}}(\bar{k})) \frac{dk^1\, dk^2\, dk^3}{|k^0|},$$

$(\psi_{\mathcal{F}}(\bar{k}), \bar{\psi}'_{\mathcal{F}}(\bar{k}))$ désigne un produit scalaire effectué dans M′, C_μ est l'hyperboloïde de masse $(\bar{k}, \bar{k}) = k^2 = -\mu^2$.

Soit maintenant $\underline{\varepsilon}^\nu$ $\nu = 0, 1, 2, 3$ une base de $\mathcal{M}'$, considérons les $\bar{\psi}_{\mathcal{F}} \in \mathrm{K}_\mu$ s'annulant sur la nappe négative de C_μ et tels que

$$(3) \qquad \sum_{\mu=0}^{3} \iiint_{\mathrm{C}_\mu} \psi_{\mathcal{F}}^{\nu\star}(\bar{k})\,\psi_{\mathcal{F}}^{\nu}(\bar{k}) \frac{dk^1\, dk^2\, dk^3}{k^0} < \infty, \qquad \psi_{\mathcal{F}}^{\nu}(\bar{k}) = \psi_{\mathcal{F}}(\underline{\varepsilon}^\nu, \bar{k}).$$

Leur espace, complété par rapport à la norme (3) est un espace de Hilbert H_μ sur lequel le produit scalaire (2) induit une métrique indéfinie.

Faisant $\mu = 0$, on obtient l'espace $\mathrm{H} = \mathrm{H}_0$ des fonctions d'ondes d'un seul photon.

Espace de la théorie des photons et opérateur de champ. — L'espace de la théorie des photons s'édifie alors suivant le procédé décrit dans une précédente Note [3] comme la partie symétrique $S\mathfrak{T}$ de la somme directe $\mathfrak{T}$ des diverses puissances tensorielles de H. La métrique indéfinie de H induit par tensorialité dans $S\mathfrak{T}$ la métrique indéfinie décrite par Gupta et Bleuler [1].

L'opérateur de champ $A(\underline{s}, \overline{x}) = A^{+}(\underline{s}, \overline{x}) + A^{-}(\underline{s}, \overline{x})$ qui dépend linéairement de $\underline{s} \in \mathcal{M}$ et satisfait par rapport à $\overline{x} \in M$ à l'équation de d'Alembert est alors donné par

$$A^{\pm}(\underline{s}, \overline{x}) = a^{\mp}(\overline{A}_{\underline{s}, \overline{x}}),$$

$(A^{\mu\pm}(\overline{x}) = A^{\pm}(\underline{\varepsilon}^{\mu}, \overline{x})$ dans la base des $\underline{\varepsilon}^{\mu}$) où [4], [5]

$$\overline{A}_{\underline{s}, \overline{x}}(\overline{\xi}) = i\left(\frac{\hbar c}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \overline{s}\, D^{+}(\overline{\xi} - \overline{x}) \in H, \qquad \overline{A}_{\underline{s}, \overline{x}_{\mathcal{F}}}(\overline{k}) = \left(\frac{\hbar c}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \overline{s}_{l}\, \theta(k^{0})\, e^{-i(\overline{k}, \overline{x})}$$

avec les relations de commutation

$$[A^{\pm}(\underline{s}, \overline{x}), A^{\pm}(\underline{s}', \overline{x}')] = 0,$$
$$[A^{+}(\underline{s}, \overline{x}), A^{-}(\underline{s}', \overline{x}')] = (\overline{A}_{\underline{s}, \overline{x}} \mid \overline{A}_{\underline{s}', \overline{x}'}) = -i\hbar c\, (\overline{s}, \overline{s}')\, D^{+}(\overline{x} - \overline{x}').$$

Invariance de Lorentz et opérateur d'énergie-impulsion. — La translation $T_{\overline{d}} : \overline{x} \to \overline{x} + \overline{d}$ et la rotation $R : \overline{x} \to R\overline{x}$ de Lorentz des appareils de préparation et de mesure dans l'espace affine associé à M induisent dans M′ les transformations linéaires unitaires $(T_{\overline{d}})_{M'}$ et $(R)_{M'}$:

$$\begin{cases} (T_{\overline{d}})_{M'}\overline{s} = \overline{s}, \\ (R)_{M'}\overline{s} = (\text{extension linéaire de R à } M')\overline{s} \end{cases} \qquad (\overline{s} \in M')$$

et dans H et $\mathfrak{T}$ les produits de Kronecker $(T_{\overline{d}})_{H'}(R)_{H}$ et $(T_{d})_{\mathfrak{T}}$, $(R)_{\mathfrak{T}}$:

$$\begin{cases} (T_{\overline{d}})_{H}\overline{\psi}(\overline{\xi}) = \psi(\overline{\xi} - \overline{d}), \\ (R)_{H}\, \overline{\psi}(\overline{\xi}) = (R)_{M'}\overline{\psi}(R^{-1}\overline{x}), \end{cases}$$
$$(L)_{\mathfrak{T}}\, \varphi(\ldots, \underline{s}^{i}, \overline{x}_{i}; \ldots) = \varphi(\ldots; (L)'^{-1}_{M'}\, \underline{s}^{i}, L^{-1}\overline{x}_{i}; \ldots)$$
$$(\varphi \in H^{n};\ i = 1, 2, \ldots, n;\ L = T_{d} \text{ ou } R).$$

L'opérateur d'énergie-impulsion $P(\overline{d})$ dépendant linéairement de $\overline{d} \in M$ est l'opérateur infinitésimal

$$P(\overline{d}) = i\hbar \lim_{\lambda = 0} \frac{I - (T_{\lambda\overline{d}})_{\mathfrak{T}}}{\lambda},$$

$(P_{\mu} = P(\overline{e}_{\mu})$ dans la base des $\overline{e}_{\mu}$).

L'invariance de Lorentz se traduit par l'unitarité des (L) et par les relations

$$P(L\overline{d}) = (L)_{\mathfrak{T}}\, P(\overline{d})\, (L)^{-1}_{\mathfrak{T}}$$

d'origine cinématique et

$$A^{\pm}((L)'^{-1}_{M'}\underline{s}, L^{-1}\overline{x}) = (L)_{\mathfrak{T}} A^{\pm}(\underline{s}, \overline{x})(L)^{-1}_{\mathfrak{T}}$$

résultant de ce que

$$a^{\pm}((S)_H\overline{\psi}) = (S)_{\mathfrak{F}} a^{\pm}(\overline{\psi})(S)_{\mathfrak{F}}^{-1}.$$

Condition de Lorentz. — Imposons à la fonctionnelle d'état Φ du champ la condition évidemment invariante

$$(4) \qquad a^-(A_{\underline{k}}, \overline{x})\Phi = 0.$$

Ceci s'écrit dans la base de Lorentz des $\overline{e}^\mu$, $\underline{\varepsilon}^\mu$, $\mu = 0, 1, 2, 3$, $i = 1, 2, 3$,

$$a^-(k^\mu \overline{e}_\mu \theta(k^0) e^{-i\overline{k}\overline{x}})\Phi = a^-[(k^i\overline{e}_i - k^0\overline{\varepsilon}_0)\theta(k^0)e^{-i(\overline{k},\overline{x})}]\Phi = -i\frac{\partial A^{\mu+}}{\partial x^\mu}\Phi = 0.$$

Les $\Phi = \psi \in H^0 = H$ solutions de (4) sont caractérisés par

$$(\overline{k}, \psi_{\mathfrak{F}}(\overline{k})) = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \psi^\mu}{\partial x^\mu} = 0.$$

Ils donnent à la norme (4) une valeur non négative. Leurs produits tensoriels symétrisés sous-tendent un sous-espace $\mathcal{L}$ de vecteurs de $S_1\mathfrak{F}$ solutions de (4) et de norme non négative. $\mathcal{L}$ est l'espace des états physiques du champ.

(*) Séance du 7 mai 1956.

(1) S. N. Gupta, *Proc. Phys. Soc.*, **63**, p. 681; K. Bleuler, *Helv. Phys. Act.*, **23**, p. 567.

(2) Le dual (antidual) est l'espace des formes linéaires (antilinéaires) sur l'espace considéré.

(3) D. Kastler, *Comptes Rendus*, **242**, 1956, p. 1132; D. Kastler, *Sur l'espace de la théorie quantique des champs.* (*Annales de l'université de la Sarre*, en cours d'impression); J. G. Valatin, *Journ. Phys. Rad.*, **12**, p. 131; J. M. Cook, *Trans. Amer. Math. Soc.*, **74**, p. 222.

(4) $\overline{A}_{\overline{s}}$, $\overline{x}_{\mathfrak{F}}(\overline{k})$ n'étant pas un élément de H, $A(\underline{s}, \overline{x})$ est un opérateur impropre.

(5) La théorie habituelle s'obtient en développant $\overline{A}^\mu_{\overline{x}}$ suivant les $\overline{\varepsilon}^\mu \theta(\overline{k}) \varkappa_0 \delta(\vec{k} - \vec{\varkappa})$ créés et annihilés par les $a^{\pm}_{\mu\vec{\varkappa}}$.

THERMODYNAMIQUE. — *Progression de la solidification de lingots polyédriques ou sphériques.* Note (*) de M. **Pierre Vallet**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une récente Note (1), nous avons admis que, pour des lingots prismatiques ou cylindriques compris entre deux bases non conductrices, le volume de métal solidifié au temps *t* est proportionnel à la racine carrée de *t*.

Conservant cette hypothèse, nous supposerons maintenant que le métal est coulé dans un moule limité par les surfaces de deux polyèdres réguliers de même centre O, homothétiques par rapport à O, ou de deux sphères de centre O. Nous désignerons par R le rayon de la sphère inscrite dans la surface polyédrique formant la face interne du moule ou celui de cette face si elle est sphérique.

Nous admettrons que le volume de métal demeuré liquide à l'instant t est un polyèdre régulier de centre O, homothétique de la cavité du moule, ou une sphère de centre O. Nous désignerons par r la longueur homothétique de R. L'épaisseur de métal solidifié au temps t (mesurée normalement à une face plane ou à la face sphérique du moule) est alors $x = R - r$.

On peut facilement voir que le rapport du volume v de métal solidifié à l'instant t au volume V solidifié à l'instant T où se termine la solidification, est

$$\frac{v}{V} = 1 - \frac{r^3}{R^3}$$

ou encore, en fonction de x :

$$\frac{v}{V} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R}\right)^3.$$

Admettons comme précédemment, que v est proportionnel à $\sqrt{t}$, il viendra

(3) $$\frac{v}{V} = \sqrt{\frac{t}{T}}.$$

en éliminant v/V entre les équations (2) et (3), on obtient

(4) $$x = R\left[1 - \sqrt[3]{1 - \sqrt{\frac{t}{T}}}\right].$$

On peut simplifier l'équation (4) en utilisant les coordonnées réduites $\xi = x/R$ et $\tau = t/T$, variant entre zéro et 1. Elle ne renferme alors aucune autre variable.

(5) $$\xi = 1 - \sqrt[3]{1 - \sqrt{\tau}}.$$

Lorsque t est faible par rapport à T, l'équation (4) se simplifie et devient

(6) $$x = \frac{R}{3}\sqrt{\frac{t}{T}}.$$

On retrouve alors la loi de N. M. H. Lightfoot [2] c'est-à-dire la proportionnalité de x à $\sqrt{t}$ comme première approximation. Touiefois, si cette loi était valable jusqu'à la fin de la solidification, il faudrait une durée neuf fois plus grande que la durée réelle pour que la solidification fût complète (x égalant R). Les expériences de O. W. Briggs et R. A. Gezelius [3] portant sur la solidification de sphères d'acier ont montré que la durée déduite du régime initial est effectivement plusieurs fois supérieure à la durée réelle.

Si l'on représente ξ en fonction de τ, on obtient une courbe ayant bien la forme générale de celles que donne l'expérience. Elle présente une tangente verticale à ses deux extrémités et un point d'inflexion pour $\tau = 9/25 = 0{,}36$.

Seconde approximation. — L'expérience montre que l'équation (3) n'est pas tout à fait exacte. On obtient une meilleure approximation en la remplaçant par celle que nous avons déjà proposée (1) :

(7) $$\frac{v}{V} = e^{a(1-\tau^2)}\sqrt{\tau}.$$

L'équation (5) prend alors la forme suivante :

$$\xi = 1 - \sqrt[3]{1 - e^{a(1-\tau^2)}\sqrt{\tau}}. \qquad (8)$$

Le terme correctif ainsi introduit est faible car e^a valait environ 1,15 dans les coulées que nous avons pu examiner, comme dans les exemples que nous avons déjà cités (1) portant sur des lingots n'ayant pas la même forme.

Vérification expérimentale. — Nous avons utilisé les données de Briggs et Gezelius ([3]) relatives à la solidification de sphères d'acier coulées dans des moules en sable. Les rayons de ces sphères I, II et III étaient respectivement 57,1, 76,2 et 114,3 mm. Nous avons déterminé T que les auteurs n'indiquent pas, en traçant la courbe représentant log (v/V) en fonction de log t et en déterminant la valeur de t correspondant à v/V = 1 graphiquement. Nous avons ainsi trouvé pour T 4,0, 7,3, et 17,0 mn respectivement.

Le tableau donne pour les trois sphères les différentes valeurs de t/T et les valeurs correspondantes de x/R déduites directement des mesures des auteurs. Nous donnons aussi les valeurs de x/R calculées à partir de l'équation (4) et à l'aide de l'équation (8).

Valeurs de $\frac{x}{R}$ relatives à des sphères, en fonction de $\frac{t}{T}$.

	$\frac{x}{R}$ mesuré pour la sphère			$\frac{x}{R}$ calculé avec l'équation	
$\frac{t}{T}$	I.	II.	III.	(4).	(8).
0,005	–	–	0,031	0,024	0,028
0,011	–	0,047	–	0,037	0,041
0,059	–	–	0,107	0,088	0,105
0,069	–	0,123	–	0,096	0,110
0,125	0,178	–	–	0,135	0,156
0,137	–	0,167	–	0,143	0,165
0,176	–	–	0,200	0,166	0,202
0,250	0,240	–	–	0,206	0,240
0,274	–	0,253	–	0,219	0,255
0,353	–	–	0,298	0,259	0,317
0,375	0,298	–	–	0,271	0,316
0,411	–	0,333	–	0,289	0,338
0,529	–	–	0,429	0,351	0,430
0,548	–	0,430	–	0,362	0,421
0,685	–	0,513	–	0,443	0,511
0,706	–	–	0,551	0,457	0,550
0,822	–	0,600	–	0,546	0,615
0,875	0,689	–	–	0,599	0,665
0,882	–	–	0,667	0,607	0,693

La comparaison de ces deux séries de valeurs calculées avec celles que donne l'expérience, permet de voir que l'équation (4) donne une approximation déjà

intéressante et que l'approximation donnée par l'équation (8) est nettement supérieure. Il faut noter toutefois que l'équation (7) n'est pas tout à fait parfaite, surtout aux faibles valeurs de τ. Les valeurs de e^a qui ont été utilisées pour les trois sphères, 1,13, 1,13 et 1,17 respectivement, conviennent surtout pour les valeurs de τ supérieures à 0,05. Nous pensons que ceci est dû à la variation relativement grande de la conductibilité thermique et de la chaleur spécifique du sable dans les premiers instants après la coulée.

L'accord apparemment moins bon lorsque τ tend vers 1, est dû à la très grande variation de ξ qu'on observe alors : une erreur faible sur τ se traduit par une erreur importante sur ξ.

Ces dernières considérations seront développées dans un autre recueil.

(*) Séance du 7 mai 1956.

(1) P. Vallet, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2350.

(2) *J. Iron Steel Inst.*, **119**, 1929, p. 364.

(3) *Trans. Amer. Found. Assoc.*, **43**, 1935, p. 274.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Utilisation de la résonance de spins électroniques pour réaliser un oscillateur ou un amplificateur en hyperfréquences.* Note de MM. **Jean Combrisson, Arnold Honig** et **Charles H. Townes**, présentée par M. Francis Perrin.

Les possibilités théoriques de construire un oscillateur ou un amplificateur en hyperfréquences à l'aide de l'émission spontanée créée par le retournement de spins électroniques sont examinées. Des résultats d'expériences préliminaires sont donnés, ils indiquent dans quelles conditions le phénomène d'oscillation pourrait avoir lieu et avec quel type de substance paramagnétique.

Il a déjà été démontré (1) que les hyperfréquences pouvaient être amplifiées grâce à une émission stimulée du rayonnement. C'est ainsi que fonctionne le « Maser » qui utilise un faisceau moléculaire d'ammoniac. D'autres systèmes quantiques peuvent sans doute donner lieu à un même phénomène et parmi eux, les niveaux Zeeman des spins électroniques d'une substance paramagnétique, semblent devoir être favorables pour obtenir une amplification ou une oscillation dans le domaine des micro-ondes. Soit un échantillon contenant N centres paramagnétiques, de spin 1/2, placé dans une cavité résonnante et soumis à un champ magnétique continu uniforme H_0. S'il existe un champ magnétique oscillant dans la cavité, dont la fréquence est celle de la précession des spins électroniques autour de H_0, la puissance absorbée par les spins est (2)

$$P_S = \frac{\pi N \mu_0^2 \nu^2 (\overline{H}^2)_S}{kT\,\Delta\nu},$$

où μ_0 est le magnéton de Bohr, ν la fréquence de H, k la constante de

Boltzmann, T la température absolue, $\Delta\nu$ la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance magnétique, et $(\overline{H^2})_S$ la valeur moyenne de H^2 dans le volume de l'échantillon.

Si l'on fait l'hypothèse que tous les spins ont pu être retournés, c'est-à-dire, que tous les atomes paramagnétiques dans le niveau Zeemann inférieur (peuplé selon la distribution de Boltzmann normale) sont maintenant dans le niveau supérieur et *vice versa,* la substance est capable de fournir la puissance P_S au lieu de la prélever. La puissance absorbée par tous les autres effets peut être reliée au coefficient de surtension Q de la cavité

$$P_C = \frac{\nu V}{4Q}(\overline{H^2})_V,$$

où $(\overline{H^2})_V$ est la valeur moyenne de H^2 dans tout le volume V de la cavité.

La condition pour qu'il y ait une oscillation spontanée est donc : $P_S \geqq P_C$ ou

$$N \geqq \frac{kTV\Delta\nu(\overline{H^2})_V}{4\pi Q \mu_0 \nu (\overline{H^2})_S}. \tag{2}$$

Nous avons fait des expériences préliminaires qui ne nous ont pas permis d'observer une oscillation, mais nous avons réalisé des conditions où un tiers de la puissance nécessaire pour une oscillation a été produite. Un résultat positif pourrait être obtenu avec certains perfectionnements techniques et il semble qu'un type de substance indiqué pour ces expériences soit du silicium contenant des impuretés de phosphore ou d'arsenic ($N = 10^{17}$ par centimètre cube environ). Le temps de relaxation T_1 est de 5 à 30 s dans l'hélium liquide ([3]), chaque composante hyperfine a une largeur d'environ 4 MHz. Cette largeur est due à des interactions différentes de chaque atome d'impureté avec ceux du ^{29}Si ([4]), la largeur de la courbe de résonance d'un atome individuel est bien inférieure à 4 MHz; on peut cependant démontrer que la formule (2) est toujours valable si les raies observées ont une forme de Lorentz.

Nous avons utilisé trois échantillons ([5]) d'épaisseur 1 mm placés contre les murs d'une cavité rectangulaire, nos conditions expérimentales étaient

$$\nu = 9\,000\ \text{MHz}, \qquad Q = 10\,000, \qquad T = 2^\circ K, \qquad V = 4,4\ \text{cm}^3, \qquad (\overline{H^2})_S = (\overline{H^2})_V.$$

L'équation (2) fournit $N \geqq 10^{17}$ ou si l'on tient compte de la structure hyperfine : $N \geqq 2.10^{17}$ pour le phosphore. L'impulsion d'énergie émise par les spins devrait être

$$\frac{Nh\nu}{2}\frac{h\nu}{kT} \sim 0,6\ \text{erg}.$$

Si cette énergie est émise en 10^{-2} s, le signal à détecter devrait représenter quelques microwatts. Le volume des échantillons dans la cavité était de 0,6 cm^3 et nous pouvions retourner 90 % des spins pour les échantillons de

résistivité 0,16 ohm.cm [0,6.10[17] centres/cm³ (6)], 70 % pour ceux de résistivité 0,24 ohm.cm [0,3.10[17] centres/cm³ (6)].

N'ayant pas obtenu d'oscillation, nous avons mesuré le rapport entre la puissance fournie par les électrons et celle nécessaire pour maintenir le champ électromagnétique dans la cavité : Pour une puissance de 1 μW environ et un passage en 10^{-2} s sur la fréquence de résonance, ce rapport est 1/8 pour trois échantillons de haute résistivité (pauvres en P) et 1/3 pour trois échantillons de plus faible résistivité. Une telle mesure fournit une détermination de la densité des impuretés : dans un échantillon de résistivité 0,16 ohm.cm, il y aurait $0,3.10^{17}$ atomes de P par centimètre cube.

On peut améliorer les conditions expérimentales en : utilisant des impuretés de Li, abaissant la température, augmentant le nombre de centres. Des échantillons beaucoup plus riches présenteraient cependant un T_1 trop court. Du ^{28}Si pur donnerait des raies beaucoup plus fines et réduirait donc le nombre N nécessaire.

Nous avons aussi fait des expériences avec un cristal de $MnSiF_6, 6H_2O$ (dilution 1/200 pour le Mn) (7). N est bien supérieur dans ce cas, mais T_1 est compris entre 10^{-2} et 10^{-4} s. Il faudrait faire appel à la technique des impulsions pour mettre en évidence des oscillations. Il est probable que beaucoup d'autres substances se montreraient utilisables pour la construction d'un tel amplificateur-oscillateur.

Un « Maser » fonctionnant ainsi aurait l'avantage de fournir plus de puissance, une bande passante plus large (en amplificateur) que le « Maser » à ammoniac; les qualités au point de vue bruit (1) seraient au moins aussi bonnes, la température de l'amplificateur étant seulement de quelques degrés Kelvin. Sa fréquence serait réglable, ce ne serait pas un standard de fréquence.

(1) J. P. Gordon, H. P. Zeiger et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1264.

(2) N. F. Ramsey, *Nuclear Moments*, p. 57.

(3) G. Feher, R. C. Fletcher et E. A. Gere, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1784; A. Honig et J. Combrisson, *Phys. Rev.* (à paraître).

(4) R. C. Fletcher, W. A. Yager, G. L. Pearson et F. R. Merritt, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 844.

(5) Dus à M. H. E. Bridgers des « Bell Telephone Laboratories ».

(6) N. B. Prince, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 1204.

(7) Dû à MM. B. Bölger et C. J. Gorter.

RAYONS X. — *Quelques applications de la focalisation des rayons X par réflexion totale.* Note (*) de M. **Marc Montel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le faisceau de rayons X réfléchi par un système optique antérieurement décrit (1) peut être rendu parallèle pour l'utilisation de l'appareil en collimateur, ou amené à converger sur un échantillon ou film photographique. Intérêt de ces applications.

Nous avons décrit, en 1954 ([1]), un nouvel appareil permettant d'obtenir des images réelles d'un objet éclairé en lumière X. Cet appareil utilise la « réflexion » totale des rayons X sous un « grand angle » d'incidence i. Ce système « catamégonique » se compose d'un prisme en toit à faces latérales sphériques de rayon R, se comportant comme une lentille de focale $f = (\mathrm{R}\cos i)/2$. Le système est généralement utilisé comme microscope, mais il est susceptible d'autres applications. Nous allons en détailler quelques-unes.

1° *Utilisation comme collimateur.* — Le collimateur classique se compose d'un cylindre de révolution de diamètre a et de longueur b; la divergence du faisceau émergent est a/b, et, pour la diminuer, il faut réduire la valeur de a, la longueur b étant généralement imposée par les dimensions de l'appareil sur lequel le collimateur est utilisé. Par contre, en mettant un trou-objet circulaire de diamètre z, au foyer du système catamégonique, on obtient un faisceau dont la divergence est $z/2f$ et dont la largeur est fonction du diamètre des miroirs et de l'angle d'incidence moyen du faisceau. Un collimateur classique, où $b = 50$ mm et $a = 1/20$ mm donne un faisceau de 1/20e de millimètre de diamètre avec une divergence de 1/1000e de radian. Avec le système catamégonique utilisé ($f = 10$ cm), pour la même divergence, et avec un trou-objet de 1/5e de millimètre, le faisceau émergent a 0,5 mm de diamètre, soit un gain de 10× sur la largeur du faisceau et de 4× sur le diamètre du trou. On peut donc, soit obtenir un temps de pose plus faible, soit prendre un trou plus petit pour obtenir le même temps de pose et avoir une divergence plus faible. En pratique, comme une partie du faisceau est absorbée, le gain sur le temps de pose n'est que 70 % environ du gain théorique.

2° *Étude d'un cristal par point et irradiation localisée.* — On forme l'image de l'anticathode — diaphragmée si besoin est — sur l'échantillon étudié. Pour diminuer au maximum les aberrations du système catamégonique, on place l'objet et l'échantillon sur le cercle de Rowland du système optique (grandissement 1×). En opérant à 20 cm du tube à rayons X, la densité du noircissement local d'un film photographique mis à la place de l'échantillon passe de 1 en faisceau direct à 2,5 en faisceau convergent.

3° On peut utiliser l'appareil pour obtenir des faisceaux intenses et convergents, intéressants pour les études de diffraction. En employant un angle d'attaque convenable, on peut obtenir la monochromatisation partielle du faisceau en ne conservant que la radiation caractéristique de plus grande longueur d'onde de l'anticathode utilisée ([2]). Le faisceau réfléchi vient ensuite converger sur un film récepteur, après avoir traversé l'échantillon étudié; une partie de ce faisceau n'y subit pas de déviation alors que l'autre partie est diffractée sous différents angles. Ce système peut remplacer, dans certains cas, le focalisateur à cristal courbé décrit par Mlle Y. Cauchois ([3]), pour l'étude des poudres par réflexion ([4]) ou transmission, et l'étude des cristaux. Les avantages du procédé sont les mêmes que ceux de la méthode Cauchois, avec une

intensité réfléchie plus grande car l'élément focalisateur ne diffracte le faisceau que dans une seule direction, mais avec une ouverture angulaire plus faible à cause des angles d'incidence.

Ces trois applications du système catamégonique à rayons X permettent une diminution sensible des temps de pose utilisés et une expérimentation plus aisée dans certains cas.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 39.

(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2335.

(3) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 228.

(4) A. Franks, *Thesis of Ph. D.*, *Université de Londres*, 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des alliages fer-cobalt.* Note (*) de M. **Jean Papier**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La phase γ (cubique à faces centrées) des alliages de fer et de cobalt contenant de 82 à 90 % de cobalt environ est métastable. L'écrouissage provoque une transformation au moins partielle de cette phase en phase α (cubique à corps centré) stable même après des chauffages à des températures très supérieures à la température ambiante.

Si l'on note *l'accord total* des divers chercheurs en ce qui concerne *la nature* des phases observées dans les alliages contenant de 0 à 95 % (en poids) de cobalt, on constate par contre des *désaccords appréciables* dans la position de certaines lignes d'équilibre du diagramme pour les alliages contenant de 75 à 90 % de cobalt environ.

Pour mémoire, rappelons que ces alliages présentent, à température ambiante, les structures suivantes (pour des pourcentages croissants en cobalt de 0 à 95).

a. structure monophasée : α (cubique corps centré);

b. structure biphasée : α et γ (cubique faces centrées);

c. structure monophasée : γ.

C'est sur *la position et l'étendue de la zone biphasée* que résident les désaccords.

En utilisant certaines méthodes classiques de métallographie (dilatométrie différentielle Chevenard, thermagnétométrie, micrographie, radiocristallographie) pour l'étude d'échantillons *massifs* d'alliages coulés d'assez grande pureté, nous avons pu déterminer une zone biphasée (de 78 à 82 % en cobalt approximativement). Ces résultats sont voisins de ceux qui ont été obtenus par des chercheurs ayant opéré dans des conditions semblables (1), (2), (3). *Ils sont sensiblement différents* de ceux qui ont été obtenus plus récemment par W. C. Ellis et E. S. Greiner (4). Ces derniers ont toutefois expérimenté

de façon différente, à savoir : broyage des alliages coulés, recuit, puis examen radiocristallographique. Cette méthode les a conduits à observer une zone biphasée dans un domaine beaucoup plus large (76 à 90 % de cobalt environ).

Les essais suivants que nous avons entrepris semblent expliquer ces divergences.

En soumettant la surface d'un échantillon contenant 82,6 % de cobalt à un écrouissage intense (grenaillage) on observe alors une transformation très importante de phase γ en phase α. Un recuit à 500° C, pendant 2 h, suivi d'un refroidissement lent ne modifie pas sensiblement la répartition des phases α et γ (*fig.* 1). Un recuit à 800° C suivi d'un refroidissement lent (*fig.* 2) montre que la phase α a disparu et que la phase γ subit une recristallisation.

Fig. 1.

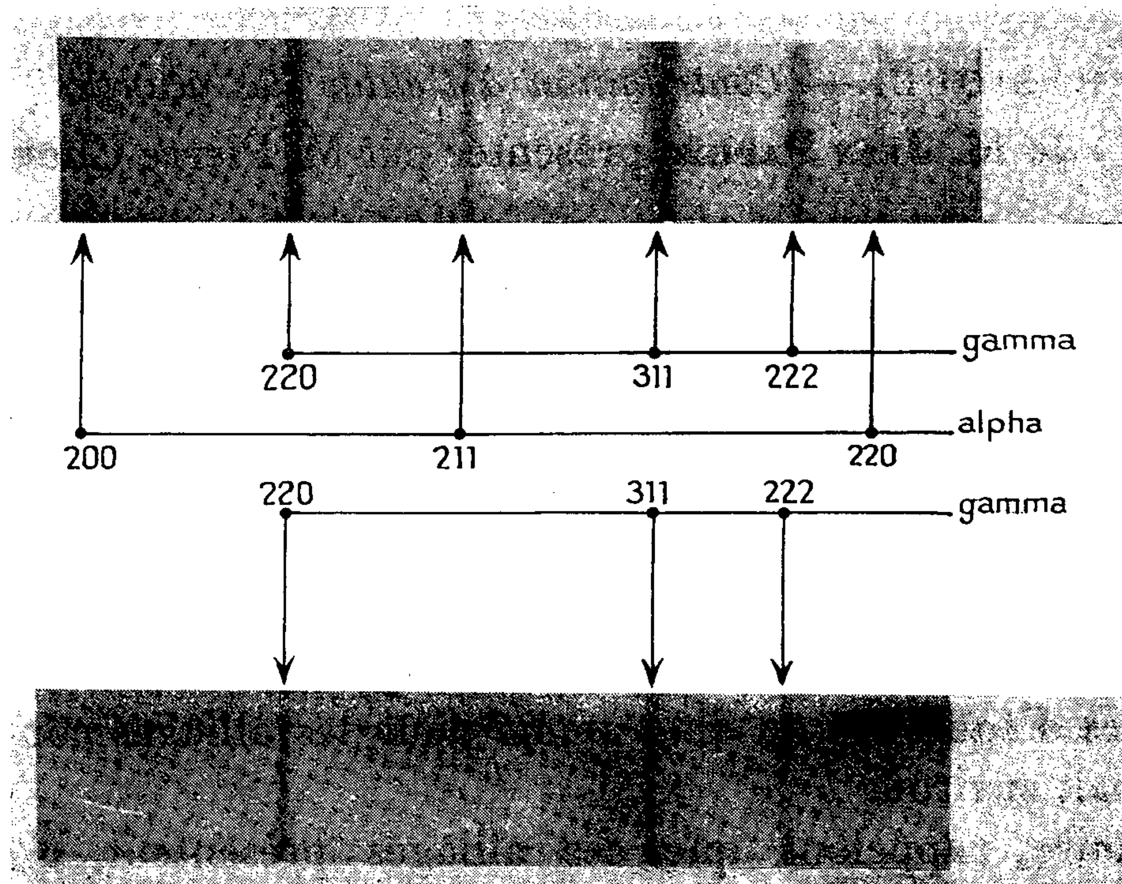


Fig. 2.

Rayonnement du Co K α. Chambre de focalisation.

Conclusions. — L'écrouissage de la phase γ précédemment définie provoque donc une transformation au moins partielle en phase α. Ce phénomène semble comparable à celui observé au cours de l'écrouissage des austénites fer-chrome-nickel ([5]).

La phase α formée est stable (jusqu'à 600°C au moins pour l'alliage contenant 82,6 % de cobalt).

Le diagramme présenté par Ellis et Greiner ([4]) correspond donc à l'équilibre réel, et ceux qui ont été établis en étudiant des échantillons massifs non déformés à des équilibres métastables.

Ces observations conduisent à penser que le cobalt à un rôle gammagène faible dans les alliages ferreux. Mais cette tendance peut être fortement accentuée par l'addition d'éléments, même ferritiques, comme le chrome.

Nous publierons prochainement des résultats à ce sujet.

(*) Séance du 16 avril 1956.

(1) M. R. ANDREWS, *Phys. Rev.*, 18, 1921, p. 245.

(2) A. OSAWA, *Tohoku Imperial University Science Report*, 19, 1930, p. 109.

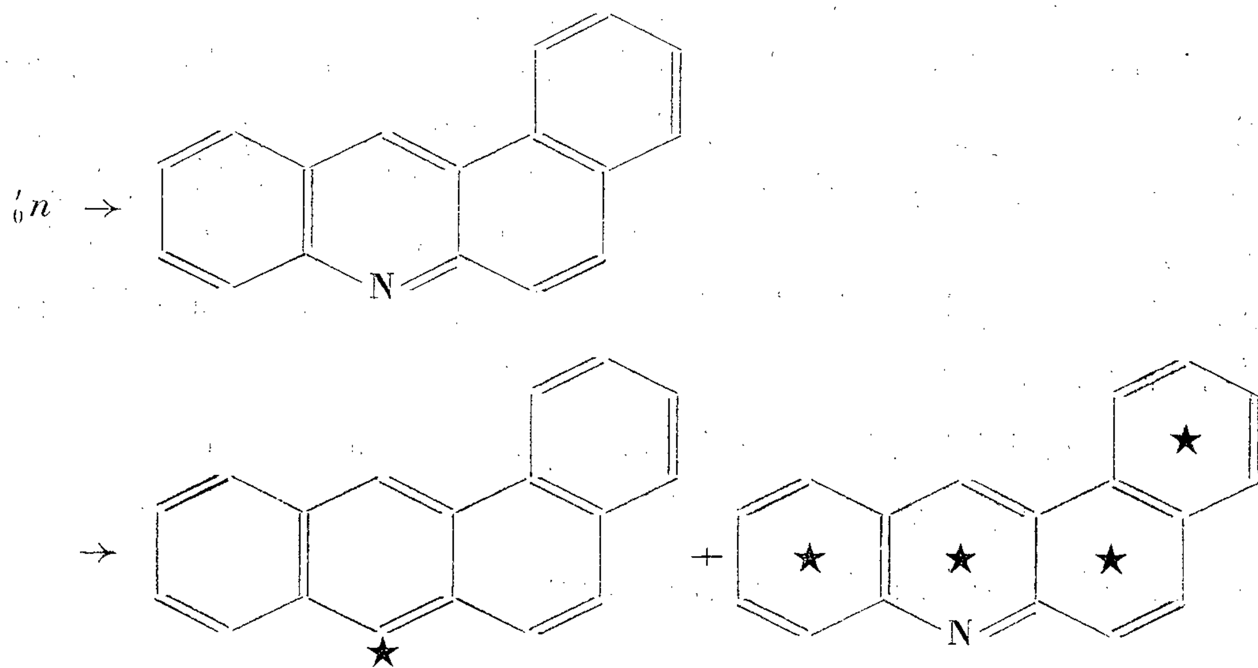
(3) H. MASUMOTO, *Tohoku Imperial University Science Report*, 1re série, 15, 1926, p. 450.

(4) *Trans. Amer. Soc. Math.*, 29, 1941, p. 415.

(5) P. BASTIEN et J. DEDIEU, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 862.

RADIOCHIMIE. — *Formation de 5.6-benzanthracène-^{14}C et de 5.6-benzacridine-^{14}C par irradiation neutronique de 5.6-benzacridine.* Note de M. **ROLAND MUXART**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a pu préparer du 5.6 benzanthracène marqué par le radiocarbone 14 en irradiant par les neutrons lents un hétérocycle azoté correspondant : la 5.6-benzacridine. L'effet de recul de l'atome de radiocarbone 14 produit par la réaction nucléaire ^{14}N (n, p) ^{14}C conduit aussi à la formation de 5.6-benzacridine marquée par le radiocarbone 14



La radioactivité retrouvée sur le 5.6-benzanthracène et la 5.6-benzacridine représente respectivement 0,2 et 4 % de l'activité totale produite.

Les valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau ci-après :

Afin d'expliquer leurs résultats dans un cas semblable (1) A. P. Wolf et R. C. Anderson ont imaginé un mécanisme qui dans l'exemple présent correspondrait aux processus suivants : au cours de la réaction nucléaire, sous l'effet de recul lors de l'émission du proton, l'atome de radiocarbone est éjecté de la molécule. Après avoir perdu la plus grande partie de son énergie au cours de chocs successifs contre les molécules du milieu, l'atome de radiocarbone (ou un fragment moléculaire le contenant) peut alors remplacer, et ceci avec autant de chances, soit un des atomes de carbone, soit l'atome d'azote de la molécule de benzacridine.

Masse de substance irradiée (g).	(*). (Étalon).	Activités totales exprimées en impulsions par minute sur les substances après purifications. Benzanthracène.	Benzacridine.	1. Benzacridine.	2. Benzanthracène.	3.	
2,000	382 000	740	15 840	4,1	0,19	20/1	
1,200	1 886 000	3 906	81 368	4,3	0,20	20/1	19/1
2,000	3 373 141	7 249	122 000	3,6	0,21	17/1	

(*) Activité totale en impulsions par minute sur la substance après irradiation.

Les colonnes 1 et 2 contiennent les pourcentages des substances radioactives formées et recherchées, par rapport à l'activité totale produite.

La colonne 3 contient la valeur du rapport $\frac{\text{activité de la benzacridine}}{\text{activité du benzanthracène}}$.

Si le remplacement a lieu suivant les lois du hasard, on pourra donc s'attendre à ce que la probabilité de former du 5.6-benzanthracène soit 17 fois plus petite que celle de former de la 5.6-benzacridine puisqu'il y a 17 atomes de carbone pour un seul atome d'azote dans une molécule de benzacridine. En effet, le 5.6-benzanthracène ne peut résulter que du remplacement de l'atome d'azote par un atome de radiocarbone 14 tandis que la 5.6-benzacridine contient 17 atomes de carbone susceptibles d'être remplacés par du radiocarbone; en conséquence, la substitution statistique pourra s'effectuer dans le rapport 17/1. Les valeurs expérimentales trouvées :

$$\frac{\text{activité 5.6-benzacridine}}{\text{activité 5.6-benzanthracène}} = \frac{20}{1}; \quad \frac{20}{1}; \quad \frac{17}{1}$$

sont en bon accord avec le mécanisme considéré.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1608.

RADIOCHIMIE. — *Influence de l'irradiation aux rayons γ sur l'échange entre les ions trivalents et hexavalents du chrome en solution acide aqueuse.* Note (*) de MM. **Marc Lefort** et **Michel Lederer**, transmise par M. Frédéric Joliot.

L'utilisation de radiochrome 51 a permis de mettre en évidence un échange induit par l'irradiation γ entre les valences III et VI du chrome. On prouve ainsi l'existence d'une réaction d'oxydation des ions Cr^{III} par les radicaux OH provenant de la radiolyse de l'eau. Cette réaction compense en partie seulement la réduction des ions Cr^{VI} observée comme phénomène global.

Plusieurs auteurs (1) ont observé la réduction par les rayons X ou γ, des ions de chrome hexavalents (acide chromique ou bichromate) en solution acide.

D'après des mesures récentes ([2]), le rendement de cette réaction est de 2,55 équivalents réduits par 100 eV d'énergie de rayons γ absorbée en présence comme en absence d'oxygène.

Selon une hypothèse déjà formulée ([3]) pour expliquer l'effet des rayons ionisants sur les solutions d'ions cériques, on pourrait supposer que le rendement de la réduction mesuré correspondrait à la différence entre deux réactions opposées, l'une d'oxydation, l'autre de réduction. On admet en effet que l'eau est décomposée par le rayonnement en radicaux OH et atomes H. Une certaine partie de ces radicaux peut se combiner en eau oxygénée et hydrogène selon des proportions variant avec la densité d'ionisation du rayonnement et avec la nature et la concentration du ou des solutés.

Comme, dans les conditions d'acidité où nous nous sommes placés, l'eau oxygénée réduit quantitativement les ions chromates, on peut supposer que le rendement G de 2,55 observé pour la réduction est égal à la différence entre le rendement de réduction par H (ou HO_2 en présence d'oxygène) et par H_2O_2, et le rendement d'oxydation par OH.

Nous avons pu mettre ceci en évidence en utilisant le chrome 51 comme indicateur dans des solutions irradiées contenant un mélange d'ions de valence III et de valence VI, dont seuls ceux de valence III sont marqués au départ.

Le sulfate de chrome trivalent était préparé à partir d'oxyde de chrome irradié à la pile et riche en ^{51}Cr, par fusion avec du peroxyde de sodium et passage en milieu acide sulfurique 0,1 normal, et réduction à l'état trivalent par un excès d'eau oxygénée. Dans la solution 10^{-3} molaire en Cr, on s'assurait qu'aucun Cr^{VI} actif ne subsistait et l'on éliminait l'excès d'H_2O_2. On mélangeait ensuite avec des solutions de concentrations variables d'acide chromique *non marqué*. Après irradiation, on sépare les deux valences par électrophorèse sur papier. Comme solvant, on utilise une solution d'acide sulfurique 0,1 N et de sulfate neutre de sodium à 5 %. Dans ces conditions, la séparation est totale entre les deux valences du chrome après une demi-heure. Une étude de MM. S. Kertès et M. Lederer ([4]) a montré que les différents complexes du Cr^{III} restaient au voisinage du point d'application et ne migraient pas de façon importante dans la direction de Cr^{VI}.

On mesure le rayonnement γ du chrome 51 au compteur à scintillation. Ce rayonnement a une énergie de 330 keV d'après les mesures de spectographie γ que nous avons effectuées. Nous avons utilisé de fortes activités spécifiques (plusieurs dizaines de millicuries par gramme) étant donné d'une part les très petites quantités de solutions déposées sur le papier pour l'électrophorèse, d'autre part la faible intensité de l'émission γ du radiochrome.

On découpe dans l'électrophérogramme des bandes de même largeur et l'on mesure l'activité de chacune d'elles. On obtient ainsi des diagrammes comme celui de la figure 1.

Lorsqu'on opère l'électrophorèse après irradiation avec des doses croissantes, l'activité initialement localisée dans les bandes voisines du point d'application correspondant au chrome de valence III, est progressivement transférée dans l'acide chromique, bien que l'effet global de l'irradiation soit de réduire partiellement le chrome de valence VI. Cet échange induit par le rayonnement dépend de la dose absorbée par la solution.

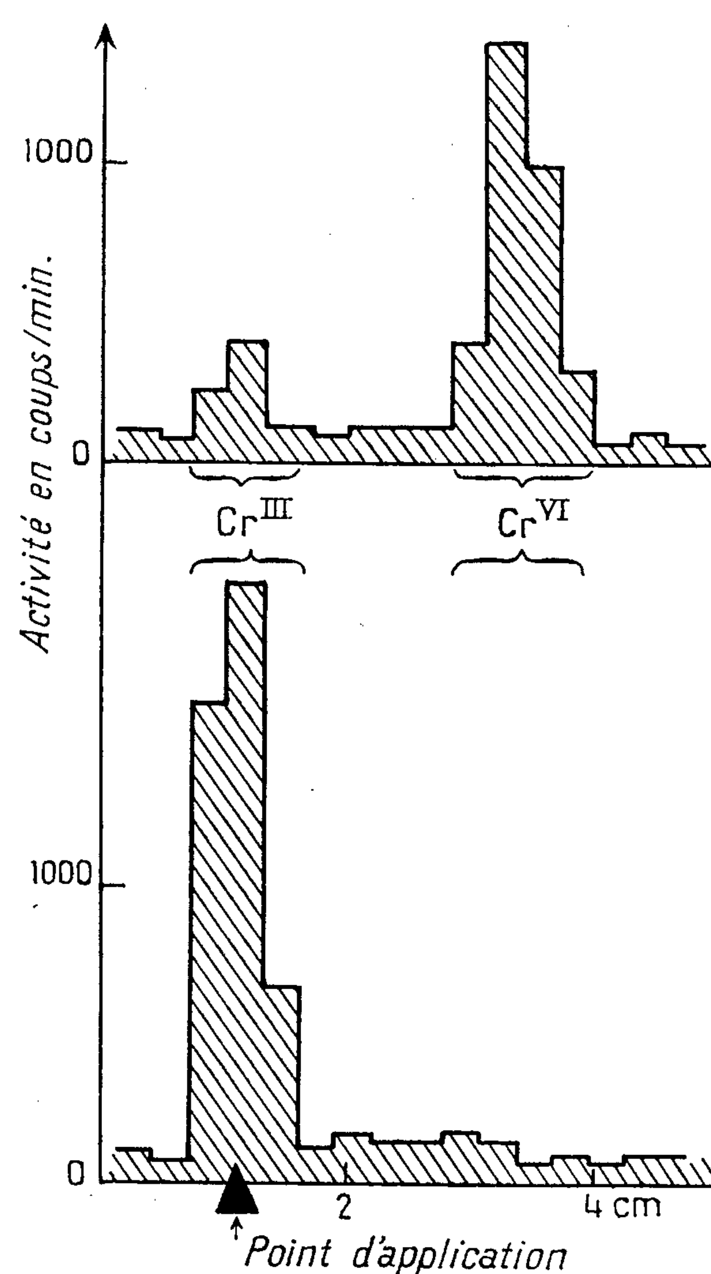


Fig. 1. — Séparation de Cr^{III} et de Cr^{VI}.
Solution initiale : 10^{-3} M en Cr^{III} marqué avec ^{51}Cr et 5.10^{-1} M en Cr^{VI} inactif.
Activité sur l'électrophérogramme :
en bas, témoin non irradié;
en haut, solution irradiée de 2.10^{20} eV/cm^3.

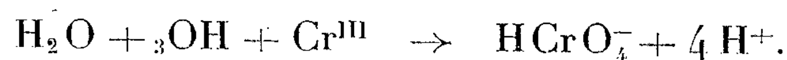
Nous avons vérifié que, conformément aux observations d'autres auteurs ([5]) aucun échange thermique n'est mesurable après deux semaines.

La figure 1 représente un exemple typique des expériences que nous avons faites en nous plaçant dans les meilleures conditions d'observation du phénomène. On irradie avec une dose assez importante de 2.10^{20} eV/cm^3 un mélange de solution 10^{-3} M en Cr^{III} et 5.10^{-1} M en Cr^{VI}. Après séparation, l'activité globale est presque entièrement passée dans la valence VI comme on peut le voir sur le diagramme.

Des mesures précises d'activité spécifique doivent permettre de déterminer

la fraction échangée en fonction de la dose absorbée et d'en déduire le rendement de la réaction d'oxydation. D'après nos premières indications, ce rendement est compris entre 2,5 et 3,0 équivalents par 100 eV.

Ces expériences semblent apporter la preuve que, outre les réactions de réduction habituellement admises pour expliquer les effets radiochimiques sur les solutions acides de Cr^{VI}, il faut admettre, comme cela a été supposé précédemment ([1]) la réaction d'oxydation que l'on peut écrire stœchiométriquement :



$$H_2O + 3OH + Cr^{III} \rightarrow HCrO_4^- + 4H^+.$$

(*) Séance du 7 mai 1956.

([1]) H. Fricke et F. Brownscombe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1953, p. 2358; M. Lefort, P. Radhakrishna et M. Haïssinsky, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 485.

([2]) M. Lefort, travail en cours.

([3]) A. O. Allen, *Radiation research*, 1, 1954, p. 85.

([4]) En préparation.

([5]) M. Menker et E. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 371.

RADIOCHIMIE. — *Microdosage du soufre par la réaction nucléaire* $^{32}_{16}S\,(d,\alpha)\,^{30}_{15}P$. Note (*) de MM. **Pierre Süe** et **Philippe Albert**, transmise par M. Frédéric Joliot.

En précipitant, à l'aide d'un entraîneur, le radiophosphore ^{30}P en phosphate ammoniaco-magnésien, on peut doser 1 μg de soufre à $\pm$ 15 % près, et même 10 p. p. m. de soufre sur une prise de 20 mg de matière. Le contrôle de la période du radiophosphore est possible, le dosage est effectué en 20 mn.

Les réactions nucléaires faisant intervenir des deutons comme particules transmutantes donnent avec certains éléments légers des radioéléments dont les activités sont élevées, aussi est-il possible de proposer des dosages très sensibles. C'est ainsi que nous avons pu faire des microdosages de carbone ([1]) dans les métaux, en mesurant $^{13}_{7}N$ produit dans la réaction $^{12}_{6}C\,(d,n)\,^{13}_{7}N$.

Une étude comparative ([2]) nous a permis de montrer que l'on pouvait envisager les microdosages des éléments : B, O, N, Si et S par des réactions faisant intervenir des deutons. Dans ce travail, nous nous sommes attachés à préciser le dosage du S par la réaction $^{32}_{16}S\,(d,\alpha)\,^{30}_{15}P$; ce radioélément ^{30}P a une période courte de 2,55 mn et il se désintègre en émettant des β^+ de 3,5 MeV et en donnant $^{30}_{14}Si$.

Pour étudier la sensibilité du dosage, nous avons choisi SO_4K_2 pur; le radiopotassium produit simultanément, par la réaction $^{41}_{19}K\,(d,p)\,^{42}_{19}K$, permet de préciser l'intensité du faisceau irradiant la cible.

Des quantités de l'ordre de 20 mg de sulfate de potassium fondu sur une feuille de platine, sont exposées aux deutons, pendant 7 mn, à quelques centi-

mètres à l'extérieur de la fenêtre du cyclotron du Laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France. Après l'irradiation le sel est dissous dans l'eau; sur une partie aliquote on ajoute 10 mg de phosphore entraîneur afin de pouvoir séparer ${}^{30}_{15}P$ à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. Ce précipité est dissous et une seconde précipitation assure la purification, en particulier ${}^{42}K$ est éliminé.

Les mesures au compteur sont effectuées 10 mn après la fin de l'irradiation et l'on calcule l'activité de ${}^{30}P$ correspondant à une intensité de deutons, égale pour toutes les expériences à 2 000 imp/mn/mg de K, 18 h après la fin de l'irradiation.

Dans ces conditions 1 μg de soufre correspond à une valeur moyenne de 340 imp/min de ${}^{30}P$. La dispersion des résultats est telle que 1 μg de S est déterminé à ± 15 %.

La mesure de ${}^{30}P$ pouvant fort bien ne porter que sur une centaine d'impulsions (valeur suffisante pour permettre un contrôle de la décroissance sur deux périodes), il est donc possible d'atteindre une limite de sensibilité de 0,3 μg de soufre. Comme cette valeur correspond à l'irradiation de 20 à 30 mg de matière, on peut doser environ 10 p. p. m de soufre.

Il se produit également, dans l'irradiation du soufre par les deutons, la réaction suivante : ${}^{33}_{16}S(d, n){}^{34}_{17}Cl$, que nous avons étudiée. Le radiochlore ainsi formé a une période de 33 mn, il émet des β^+ de 4,5 MeV (46 %) et se désintègre en ${}^{34}_{16}S$. Il a été précipité en AgCl après l'irradiation.

L'activité obtenue en ${}^{34}Cl$ pour 1 μg de soufre est 100 fois plus faible que celle trouvée en ${}^{30}P$, ce qui limite l'intérêt analytique de cette réaction.

Ajoutons que ce microdosage du soufre peut être aussi envisagé par des réactions nucléaires faisant intervenir des neutrons. En particulier la réaction ${}^{32}_{16}S(n, p){}^{32}_{15}P$, faite à la pile, nous a permis de doser le soufre dans le fer; les résultats seront exposés par ailleurs.

(*) Séance du 7 mai 1956.

(1) P. Albert, G. Chaudron et P. Süe, *Bull. Soc. Chim.*, **20**, 1953, C 97; P. Albert, G. Chaudron, A. Nouaille et P. Süe, *Revue de l'Aluminium*, juin 1954.

(2) P. Süe, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 770.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'oxydation et l'inflammation spontanée en phase gazeuse des hydrocarbures paraffiniques.* Note de MM. **Eugène Fréling** et **Pierre Dugleux**, présentée par M. Paul Pascal.

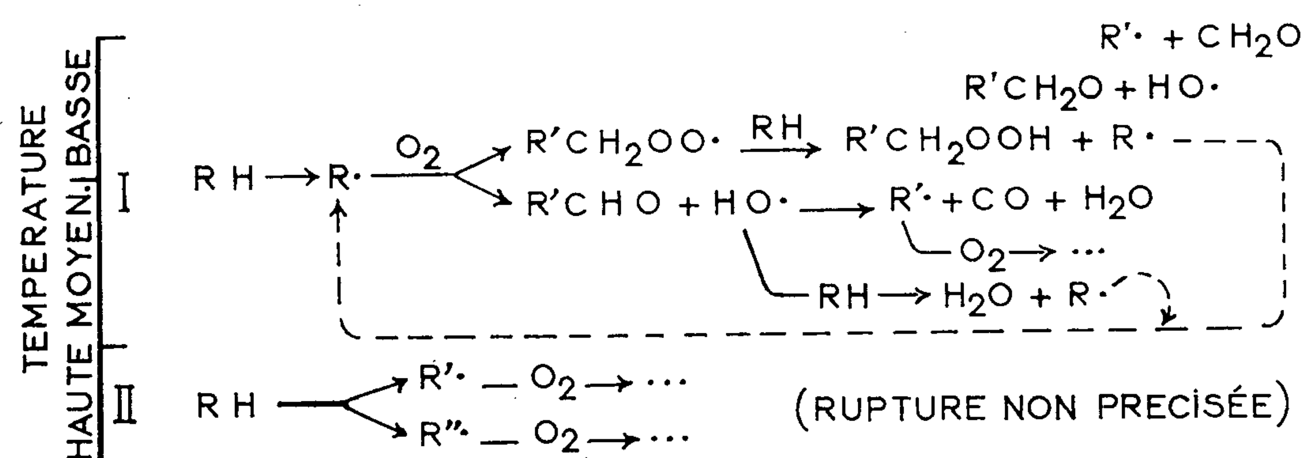
Pour des pressions inférieures à une atmosphère, la concentration correspondant au mélange qui s'enflamme le plus facilement varie sans discontinuité entre celle du mélange équimoléculaire à basse température et celle du mélange stœchiométrique à haute température. Essai d'interprétation théorique.

Nous avons montré ([1]) que, dans le cas du *n* pentane, l'inflammation spontanée la plus facile est obtenue, à haute température, avec un mélange de concentration légèrement inférieure ou égale à celle du mélange stœchiométrique et, à basse température, avec le mélange équimoléculaire (flammes froides et flammes en deux stades). Les autres hydrocarbures paraffiniques supérieurs se comportent de la même façon. Pour l'éthane, les expériences de Taylor et Riblett conduisent à une courbe (p, c) dont le minimum est voisin de 50 % à 500° C. Nous avons repris ces expériences et obtenu à 486° C un minimum situé à 45 % environ, de plus la concentration correspondant à ce minimum décroît lorsque la température s'élève. Pour le méthane, Vanpée et Fally trouvent des résultats analogues, mais, à haute température la concentration correspondant au minimum de la courbe prend des valeurs très inférieures à celle du mélange stœchiométrique. Ce fait est commun à tous les hydrocarbures si l'on n'élimine pas l'inflammation secondaire ([2]) due à l'oxyde de carbone (péninsule). Cette élimination, aisée à partir de l'éthane, conduit à un minimum correspondant à une concentration légèrement inférieure ou égale à celle du mélange stœchiométrique mais, pour le méthane bien que l'existence des deux phénomènes : flamme normale et flamme de l'oxyde de carbone soit certaine, il n'est pas possible de les délimiter à cause de l'auto-inhibition du méthane sur sa propre combustion ([3]).

On retrouve ce phénomène pour les hydrocarbures supérieurs au-dessus de 680° C, température au-dessus de laquelle le passage de l'inflammation normale à l'inflammation secondaire ne s'accompagne plus d'une discontinuité. Les résultats mentionnés dans la bibliographie joints à ceux de nos expériences montrent que, pour tous les hydrocarbures paraffiniques, la concentration correspondant à la valeur maximum de la vitesse maximum d'oxydation décroît de façon continue mais non uniforme lorsque la température croît. La dualité des processus réactionnels correspondant aux hautes et basses températures n'a donc de sens qu'aux limites, en réalité il n'y aura pas deux mécanismes mais un seul processus complexe évolutif qui pratiquement redonnera les deux mécanismes pour les valeurs très basses et très élevées de la température.

La molécule initiale, attaquée (rupture des liaisons C—H) en ses différents points proportionnellement aux réactivités respectives, donnera naissance aux produits de dégradation par l'intermédiaire du peroxyde ROOH (température basse), sa stabilité décroissant, des températures plus élevées ne correspondront qu'à l'existence de plus en plus brève du seul radical ROO [température moyenne schéma I ([4])] tandis que les réactions de pyrolyse oxydante [rupture des liaisons C—C, schéma II ([5])] prendront de plus en plus d'importance pour conduire aux environs de 700° C à une rupture très rapide de toutes ces liaisons C—C donnant lieu à une réaction entre atomes et radicaux simples, la structure de la molécule initiale n'intervenant plus. L'influence thermique qui se superpose pratiquement toujours à la réaction en chaîne prenant, elle aussi,

de plus en plus d'importance, il est normal que la valeur maximum de la vitesse maximum d'oxydation (inflammation la plus facile) corresponde à une concentration voisine de celle du mélange stœchiométrique (dégageant le maximum de chaleur). Étant bien entendu que la coexistence de tous ces faits (intervention de ROOH, de ROO, pyrolyse, influence thermique) est permanente et que seule leur « participation » varie de façon continue (croissante ou décroissante) mais non uniforme en fonction de la température.



CORPS	T°C	REACTEUR		K	n	n'	MINIMUM		OBSERVATIONS
		NATURE	ϕmm				CALC.	EXP.	
	500		46	151	0.93	1.28	0.42	0.45	LES VALEURS EXPE-
	—		26	35.5	1.57	3.17	0.33	0.33	RIMENTALES-VAN-
	550		46	54.5	1.23	1.97	0.38	0.40	PEE & FALLY, BULL.
	—		33	129	0.64	1.55	0.30	<0.33	SOC. CHIM. BELG. 61,
	—		26	37.2	1.31	2.86	0.31	0.30	474, 1952 — SONT
	600	SILICE	46	49.2	1.02	2.04	0.33	0.25	CONNUES A QUEL-
CH_4	—	TRANSPA	33	73.1	0.84	1.87	0.31	⩽ 0.20	QUES % PRES PAR
	—	-RENTE	26	97	0.67	1.83	0.27	0.25	INTERPOLATION ET
	625		46	51.7	0.85	1.99	0.30	0.13	CORRESPONDENT A
	—		33	58.6	0.88	2.03	0.30	⩽ 0.20	DES CONCENTRA-
	—		26	106	0.53	1.70	0.24	0.20	TIONS ⩾ 33 %
	650		46	52.8	0.65	1.97	0.25	0.10	
	—		33	43.9	0.93	222	0.30	⩽ 0.20	
	480	PYREX	?	41.4	1.12	1.02	0.52	0.50	TAYLOR, RIBLETT, J.
C_2H_6	520	—	?	18	1.25	1.27	0.50	0.50	PHYS. CHEM, 35, 2667,
	486	SIL. TR.	28	13	0.83	1.02	0.45	#0.45	EXP. NON PUBL. \ 1931
	450		28	95.9	0.457	0.822	0.36	0.36	EXP. NON PUBLIEES
	500		—	67.7	0.408	1.05	0.28	0.25	
	—	SILICE	—	62.9	0.39	1.01	0.28	0.25	← AVEC ARGON
C_5H_{12}	600	TRANSPA	—	8.15	0.955	2.65	0.265	0.27	
	700		—	5.47	0.60	3.86	0.134	0.12	
	270		—	A-3200	0.417	0.534	0.44	⩽ 0.50	FL. FROIDE P = 300^{mm}

A partir du premier schéma, la vitesse d'oxydation lente peut être représentée symboliquement par la relation

$$W(P, T, \gamma, \gamma_i, d) = \frac{(\text{initiation}) \times (\text{propagation, ramification})}{\text{rupture}},$$

dans laquelle

$$P = P_c + P_{O_2},$$

P_c, pression du combustible;
P_{O_2}, pression d'oxygène;
T, température absolue;
$\gamma = P_c/P$ (fraction molaire);

$\gamma_i = P_i/P$; P_i, pression du gaz inerte ;
d, diamètre du réacteur.

La vitesse est donnée dans le cas le plus général par l'expression

$$W = P^{n_1}\gamma^{n_2}(1-\gamma)^{n_3}\exp\left(-\frac{\Sigma E}{RT}\right)F(P, \gamma, T, \gamma_i, d).$$

En première approximation la fonction F peut être considérée comme indépendante de P, γ et T. La condition d'inflammation est donnée par $W \geqq$ const., l'égalité correspondant à la courbe des pressions critiques. Dans ces conditions si l'on opère dans un même réacteur avec ou sans gaz inerte, $\gamma_i = 0$ ou $\gamma_i =$ const., l'équation devient

$$P = k\gamma^{-n}(1-\gamma)^{-n'}\exp\frac{A}{T}, \qquad \text{avec} \quad A = \frac{\Sigma E}{n_1 R}.$$

Pour $T =$ const., la courbe $P = f(\gamma)$ a un minimum quand $dP/d\gamma = 0$ pour $\gamma_m = n/(n+n')$. Au-dessous de 450° on tombe dans le domaine des flammes froides, mais alors, uniquement pour des raisons expérimentales, l'étude ne peut être faite que sur la limite inférieure en opérant à pression constante. Dans ces conditions la formule devient

$$\exp\frac{A}{T} = \frac{P}{K}\gamma^n(1-\gamma)^{n'}$$

et la courbe $T = g(\gamma)$ présente un minimum quand $dT/d\gamma = 0$ pour la même valeur $\gamma_m = n/(n+n')$ [$T = g(\gamma)$ n'a de signification physique qu'au voisinage de ce minimum].

Nos résultats joints à ceux de la bibliographie nous ont permis d'établir le tableau ci-contre, on constate que les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir des équations ci-dessus sont en bon accord. La variation de n et n' montre que l'interprétation ne peut jamais faire appel à un schéma réactionnel unique.

(1) P. Dugleux et E. Fréling, V^e *symposium sur la combustion*, New-York, 1955, p. 491.
(2) E. Fréling et P. Dugleux, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1985.
(3) M. Vanpée et F. Grard, V^e *symposium sur la combustion*, New-York, 1955, p. 484, et E. Fréling, *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, **10**, 1955, p. 1224.
(4) J. H. Knox et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A. **221**, 1954, p. 151.
(5) Appleby, Avery, Meerboot et Sartor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 1809.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude micrographique de la transformation ordre-désordre du ferrite de lithium.* Note (*) de M. **Isaac Behar**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons appliqué à l'étude de la transformation ordre-désordre du ferrite de lithium Fe_5LiO_8 la technique métallographique que nous avions déjà utilisée dans le cas du ferrite de cuivre (1).

Nous avons comprimé sous forme de cubes le mélange $5\,Fe_2O_3 + CO_3Li_2$ et nous l'avons porté deux jours à chacune des températures suivantes : 450, 550 et 650°. Le frittage du ferrite a été obtenu par un court chauffage (30 mn) à 1150°.

Nous avons poli les échantillons frittés avec du papier poté sous un courant d'eau et terminé par un polissage à l'alumine. Le ferrite est attaqué 30 s dans l'acide chlorhydrique à l'ébullition et examiné au microscope par réflexion.

On voit sur la figure 1 qu'il existe deux phases. Après un recuit de 3 h à 1150° suivi d'une trempe à l'eau on n'observe plus qu'une seule phase en micrographie. Les cristaux qui apparaissaient en gris foncé ont disparu.



Fig. 1. — Cristaux du ferrite de lithium ordonné (gris foncé) dans la matrice désordonnée (clair). G = 1 000.

Aux rayons X on n'observe que les raies du spinelle (*fig.* 2 *a*). Les raies de surstructure qui existaient après le frittage de 30 mn à 1150° ont disparu après le recuit de 3 h à cette température.

Inversement si l'on part d'un ferrite monophasé présentant la structure spinelle et qu'on le recuise deux jours à 650°, on constate l'apparition de la deuxième phase en micrographie et des raies de surstructure aux rayons X (*fig.* 2 *b*). Cette phase est donc la forme ordonnée du ferrite.

Nous avons recuit à 740° le ferrite préalablement fritté 30 mn à 1150°. L'examen à fort grossissement (2 000) permet d'observer des dendrites de la phase désordonnée dans certains cristaux de la phase ordonnée (*fig.* 3 *a*). On voit enfin sur la figure 3 *b* qu'il n'y a aucune discontinuité entre ces dendrites et la matrice désordonnée.

On considère généralement que les réactions d'ordre-désordre peuvent suivre deux processus différents : L'ordre s'établit progressivement dans l'ensemble du réseau jusqu'à atteindre son état final. On a un phénomène

continu monophasé. La phase ordonnée précipite dans la matrice désordonnée. C'est un phénomène discontinu et le système est biphasé ([2]).

Dans le cas du ferrite $FeLiO_2$ la phase ordonnée est quadratique alors

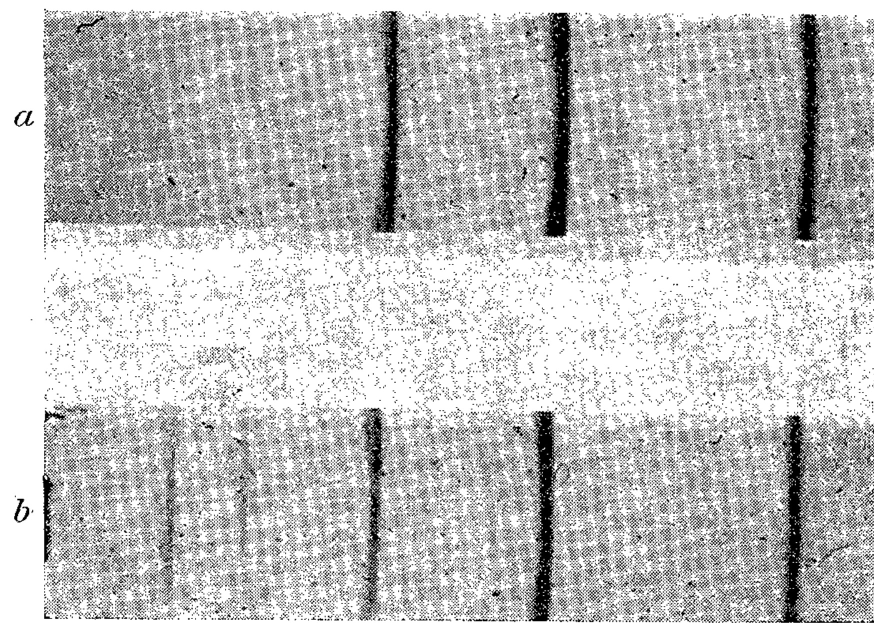


Fig. 2.

a. Cliché de Fe_5LiO_8 désordonné (raies du spinelle).

b. Cliché de rayons X du mélange des phases ordonnée et désordonnée (raies du spinelle et raies de surstructure).

que la phase désordonnée est cubique. Collongues ([3]) a mis à profit ce changement de structure pour démontrer par les rayons X que l'ordre s'établit selon le deuxième mécanisme.

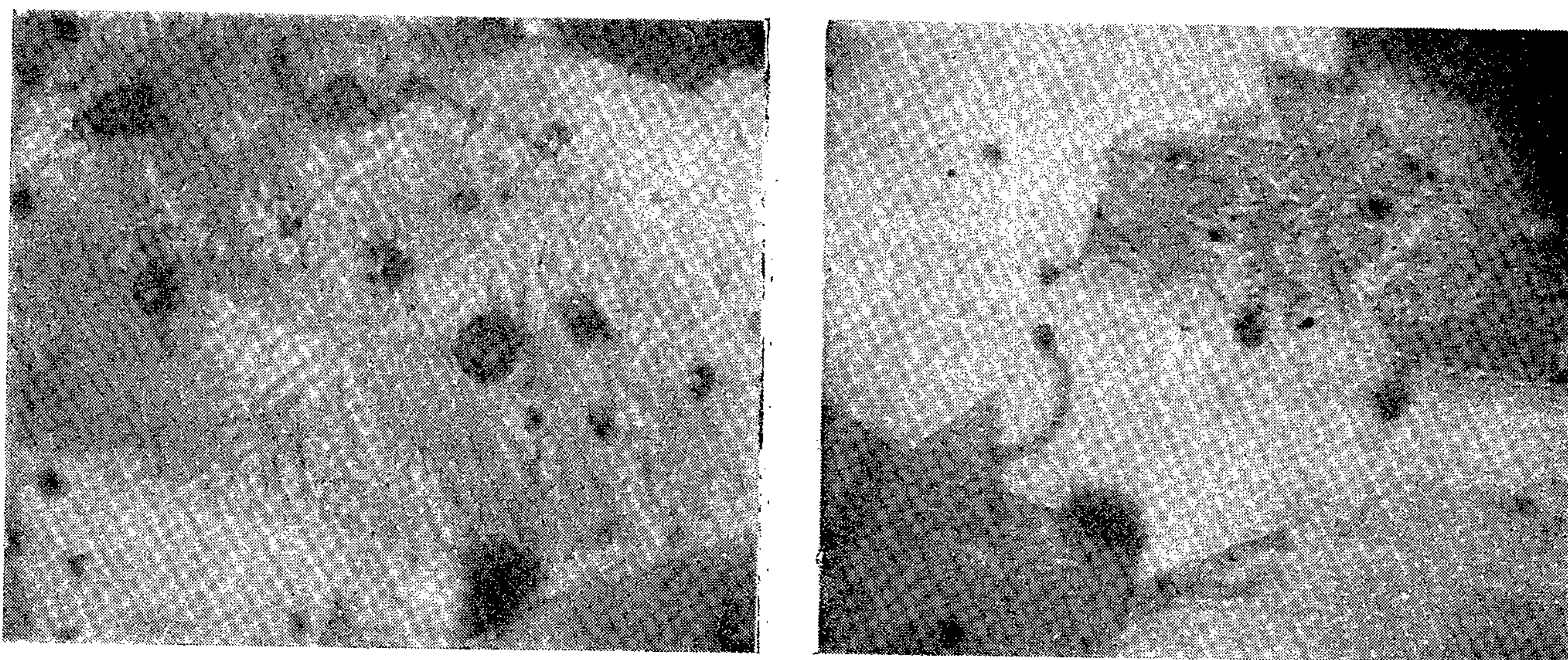


Fig. 3. — Dendrites du ferrite de lithium désordonné formées dans des cristaux de ferrite ordonné. G = 2 000.

Nous avons montré que la transformation ordre-désordre du ferrite Fe_5LiO_8 est également du type discontinu et s'effectue par un processus de précipitation; cependant dans ce cas, les rayons X sont insuffi-

sants pour le démontrer puisqu'il n'y a pas de changement de la maille cristalline.

L'étude micrographique de ce ferrite s'avérait donc indispensable pour révéler le mécanisme de la transformation. Nous avons ainsi pu montrer l'apparition et la disparition de la phase ordonnée du ferrite de lithium.

(*) Séance du 7 mai 1956.

(1) I. BEHAR, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1580.

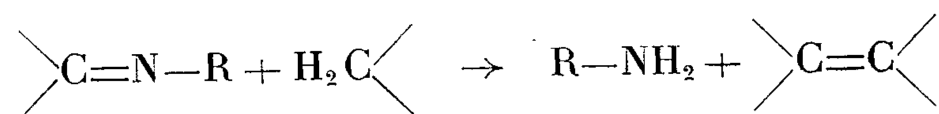
(2) NEWKIRK et SMOLUCHOWSKY, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 290.

(3) R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1577.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de la diphénylcétimine et de quelques composés à groupe méthylène actif.* Note (*) de M. **GEORGES CHARLES**, présentée par M. Marcel Delépine.

La diphénylcétimine et certains composés à groupe méthylène actif se condensent avec libération d'ammoniac et formation d'un dérivé éthylénique.

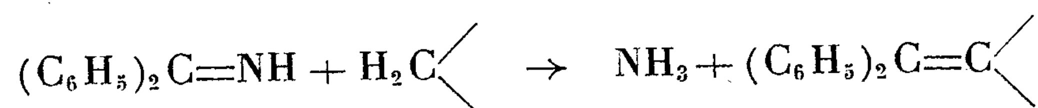
Les imines N-substituées $>C{=}N{-}R$ se condensent avec les composés à groupe méthylène actif en libérant une amine primaire (1) :



$$>C{=}N{-}R + H_2C< \rightarrow R{-}NH_2 + >C{=}C<$$

Il nous a paru intéressant d'examiner si les *imines non substituées* se comportaient d'une manière analogue.

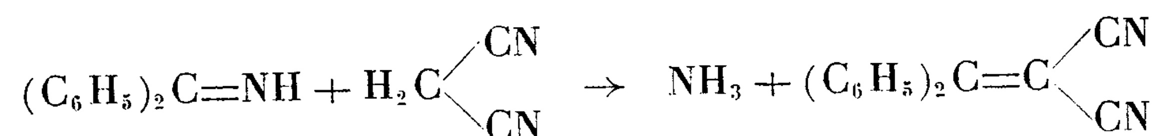
La diphénylcétimine se condense effectivement avec un certain nombre de composés à méthylène actif : il se dégage de l'ammoniac, tout comme dans le cas de la condensation avec les amines primaires, et il se forme un dérivé éthylénique :



$$(C_6H_5)_2C{=}NH + H_2C< \rightarrow NH_3 + (C_6H_5)_2C{=}C<$$

La réaction est d'autant plus aisée, semble-t-il, que la mobilité des hydrogènes méthyléniques est plus grande.

C'est ainsi que la condensation est très vive, dès la température ordinaire, avec le *malonitrile*



$$(C_6H_5)_2C{=}NH + H_2C\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} \rightarrow NH_3 + (C_6H_5)_2C{=}C\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}$$

L'ammoniac se dégage avec effervescence et la réaction est complète en quelques minutes. Le *benzhydrylidène malonitrile* formé cristallise dans l'alcool

absolu en aiguilles blanches fondant à 139°. N % trouvé (microKjeldahl) 12,12; calculé 12,17.

Avec le *cyanacétate d'éthyle*, à 70°, le taux de condensation est de 50 % en 6 mn. Au bout de 4 h, la réaction est totale et conduit au *benzhydrylidène cyanacétate d'éthyle* $(C_6H_5)_2C{=}C\begin{cases}CN\\ COOC_2H_5\end{cases}$, solide blanc (de l'alcool absolu) fondant à 98°. N % trouvé (microKjeldahl) 5,04; calculé 5,05.

Avec le *cyanacétamide*, à 115°, la réaction est pratiquement quantitative en 30 mn. Le solide blanc obtenu, *benzhydrylidène cyanacétamide*, $(C_6H_5)_2C{=}C\begin{cases}CN\\ CONH_2\end{cases}$, fond à 236°,5. N % trouvé (microKjeldahl) 11,34; calculé 11,28.

Les deux premiers dérivés éthyléniques ainsi formés avaient déjà été préparés à partir de la benzophénone, par réaction de déshydratation, en présence de catalyseur, mais avec une vitesse beaucoup plus faible et des rendements inférieurs ([2]). Nous nous proposons de généraliser cette nouvelle réaction d'une imine non substituée et d'en étudier la cinétique.

(*) Séance du 7 mai 1956.

([1]) DAIMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 31, 1909, p. 1148; BRESLOW et HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2385; CROWELL et PECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1075.

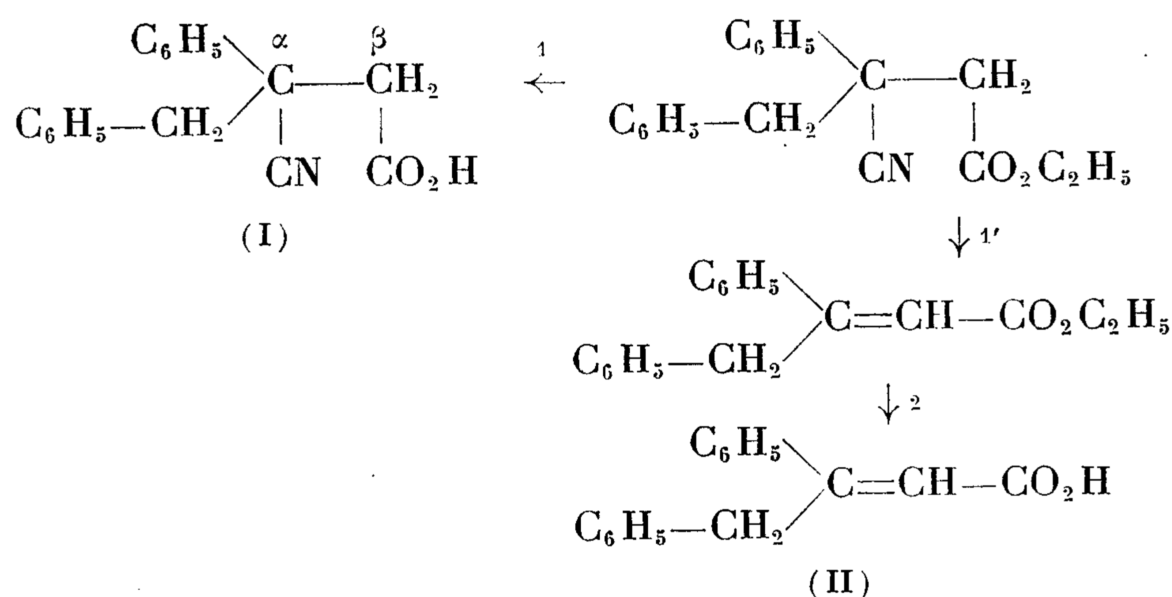
([2]) CRAGOE, ROBB et SPRAGUE, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 381.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés chimiques du β-acide α-nitrile α-phényl α-benzylsuccinique*. Note (*) de M. **André Foucaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude des propriétés chimiques de l'acide α-nitrile α-phényl α-benzylsuccinique permet de résoudre certains problèmes de structure, relatifs à des composés antérieurement signalés ([1]).

1. L'acide α-nitrile α-phényl α-benzylsuccinique (I) a été obtenu pour la première fois par F. Salmon-Legagneur et H. Le Moal ([2]), comme composé intermédiaire dans la préparation de l'acide α-phényl α-benzylsuccinique. Le rendement indiqué par ces auteurs (35 %) est relativement faible. Nous nous sommes préoccupés, en premier lieu, de l'améliorer. H. Le Moal avait déjà constaté qu'une élévation de température, pendant la sodation du phényl-benzylacétonitrile par NH_2Na et l'action du bromacétate d'éthyle, se traduisait par une diminution sensible du rendement, avec formation de l'acide β-benzyl-cinnamique (II) au lieu de (I), comme nous l'avons vérifié, conformément au

schéma suivant :

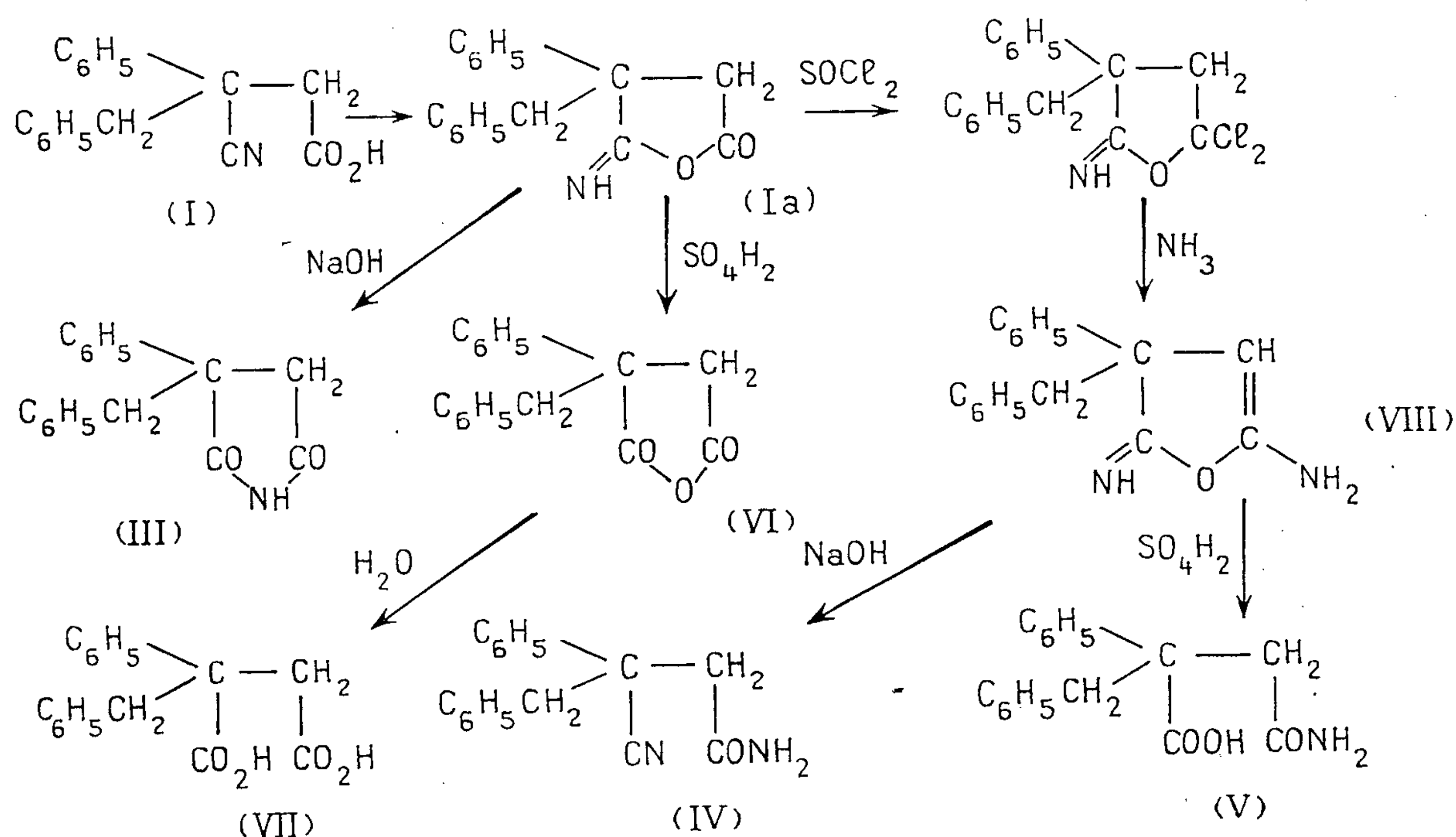


C'est pourquoi nous avons opéré à une température plus basse (80°), mais en utilisant un agent de sodation plus actif : le tertiobutylate de sodium, en nous inspirant d'un travail analogue de J. M. Conia [3]. Nous avons obtenu (I) avec un meilleur rendement (50 % en produit pur).

2. Nous avons ensuite cherché à préciser la structure de composés antérieurement signalés [1] en les préparant par un procédé sûr, à partir de l'acide (I).

a. Chauffé vers 225°, le sel d'ammonium de l'acide (I) se décompose en imide α-phényl α-benzylsuccinique (III) et α-nitrile β-amide α-phényl α-benzylsuccinique (IV) déjà signalés [1], ce qui permet de confirmer la structure de ce dernier.

b. Traité à l'ébullition par une solution 3N d'eau oxygénée et de soude, (I) donne l'imide (III) et l'acide-amide α-phényl α-benzylsuccinique (V). Ce dernier pouvant résulter de l'ouverture de l'imide, cette réaction ne permet pas de confirmer sa formule.



c. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, l'hydrolyse de (I), par l'acide sulfurique à 85 %, conduit à l'anhydride (VI) et à l'acide α-phényl α-benzylsuccinique (VII) et non à un acide-amide.

d. Une nouvelle propriété également inattendue apparaît dans l'action du chlorure de thionyle, suivie de celle de l'ammoniaque. L'acide (I) donne un isomère (VIII) [F 143°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°] de l'amide-nitrile (IV). Le composé (VIII) se transforme, par la soude hydroalcoolique à froid, en amide-nitrile (IV). Par contre l'hydrolyse de (VIII), par l'acide sulfurique à 85 %, donne l'acide-amide α-phényl α-benzylsuccinique (V).

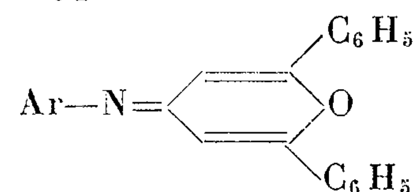
L'ensemble de ces résultats, et en particulier la structure de (V), pourrait s'expliquer par le schéma ci-dessus, en admettant pour l'acide-nitrile une forme cyclique (I*a*), déjà proposée par F. Salmon Legagneur ([4]), et dans laquelle la fonction imine serait facile à hydrolyser. Par contre (VIII) ne possèderait qu'une seule fonction imine, et par suite conduirait, par hydrolyse acide, à l'acide-amide (V), et non à l'anhydride (VI).

(*) Séance du 7 mai 1956.
([1]) H. Le Moal et A. Foucaud, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1548.
([2]) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 126.
([3]) *Thèse*, Paris, 1950.
([4]) 76e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1951, p. 37.

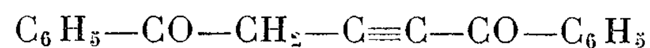
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse des iminopyrones.*

Note de Mme **Françoise Gaudemar**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dibenzoyle-1.3 allène $C_6H_5-CO-CH{=}C{=}CH-CO-C_6H_5$ donne avec les amines aromatiques non tertiaires des composés d'addition qui par cyclisation engendrent les iminopyrones du type :

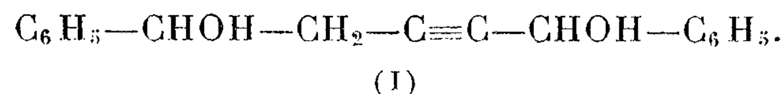


En vue de préparer la diphényl-1.5 pentyne-2 dione-1.5



$$C_6H_5-CO-CH_2-C{\equiv}C-CO-C_6H_5$$

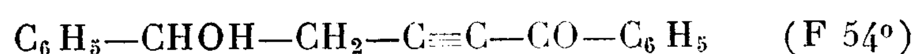
nous avons oxydé le diphényl-1.5 pentyne-2 diol-1.5



$$C_6H_5-CHOH-CH_2-C{\equiv}C-CHOH-C_6H_5. \quad (I)$$

Nous n'avons pas pu passer directement du glycol à la dicétone. Le mélange acétochromique, dans l'acétone à 0°, n'attaque qu'une seule fonction alcool;

il se forme le cétol acétylénique :



$$C_6H_5—CHOH—CH_2—C{\equiv}C—CO—C_6H_5 \quad (F\ 54^\circ)$$

avec un rendement de 80 %.

(Fréquences acétyléniques infra-rouge : 2 219 cm^{-1}. 2 245 cm^{-1}.)

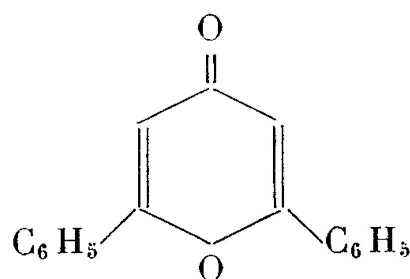
Ce cétol, traité par un mélange sulfochromique, dans l'acétone à 0°, est oxydé à son tour, avec un rendement de 50 %, en une dicétone. Nous pensions que cette dernière était la dicétone acétylénique, en réalité son spectre infra-rouge ne présente aucune bande dans la région acétylénique; mais seulement une bande très forte dans la région allénique à 1 942 cm^{-1}; il ne peut donc correspondre qu'au dibenzoyle-1.3 allène :



$$C_6H_5—CO—CH{=}C{=}CH—CO—C_6H_5 \quad (F\ 86^\circ).$$

C'est un produit très fragile et assez difficile à recristalliser.

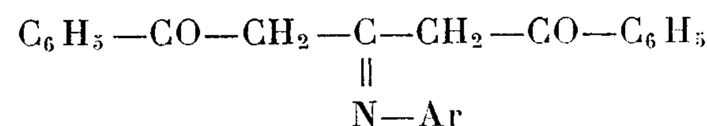
Traité par l'acide sulfurique à 30 % et à reflux pendant 1 h il se transforme en diphényl-pyrone



avec un rendement de 40 %.

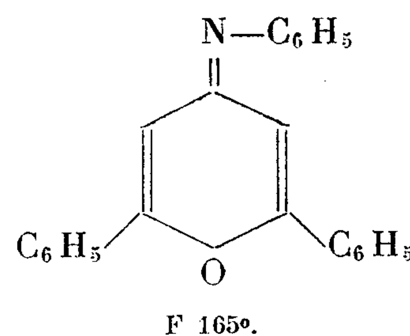
Les amines aliphatiques non tertiaires ne semblent pas réagir sur le dibenzoyle-1.3 allène.

Par contre les amines aromatiques s'additionnent avec une très grande facilité. La réaction à lieu à froid et dans l'alcool, avec des rendements de l'ordre de 80 à 90 %. Les produits obtenus sont des corps bien cristallisés de formule générale



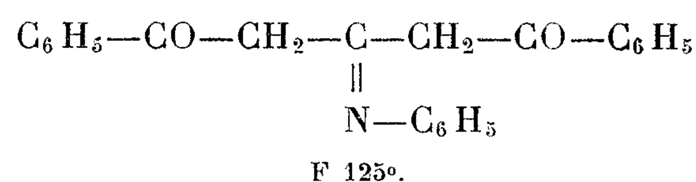
et qui par ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique à 30 % donnent la diphényl-pyrone avec d'excellents rendements.

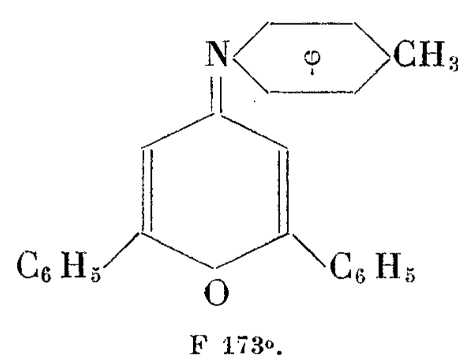
Ces composés se cyclisent plus ou moins facilement par la chaleur, avec perte d'une molécule d'eau; cette cyclisation ne se produit qu'au-dessus de 150°. Nous avons opéré à reflux de la décaline et préparé les iminopyrones :



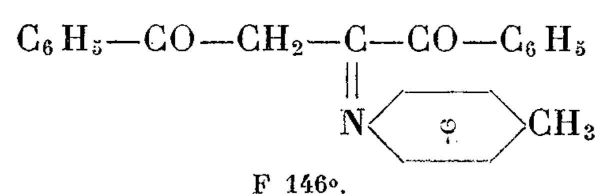
F 165°.

par cyclisation de





par cyclisation de



Dans tous les cas le rendement ne dépasse pas 50 %.

(1) GAUDEMAR, *Thèse*, Paris, 1956.

HISTOIRE DES SCIENCES NATURELLES. — *Origine de la Classification naturelle et Cartésianisme chez Tournefort.* Note de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Auguste Chevalier.

La méthode de Tournefort, généralement considérée comme artificielle, procède du cartésianisme et pose les principes de la classification naturelle des êtres organisés dans les meilleures conditions concevables au XVIIe siècle.

Fontenelle a fait à deux reprises l'éloge de Tournefort. En 1700 (*Histoire de l'Académie*, p. 70), puis dans sa Préface au *Voyage au Levant*. On ne lui pardonnera pas d'avoir, introduisant dans l'œuvre commentée sa propre pensée, commis un contre-sens interprétatif fondamental, lequel a été repris par Adanson qui parfois fait sien, presque mot pour mot, le texte de Fontenelle. Finalement les botanistes, par la suite et jusqu'à nos jours, ont toujours vécu sur l'idée du caractère artificiel du système de Tournefort. Fontenelle prétendait que ce système, comme tout système, est *arbitraire* (la nature elle-même est chaos) et, ne pouvant être qu'artificiel, on lui demande seulement d'être commode, clair, voire agréable. C'est aux « physiciens » à mettre un système dans les Plantes, dit-il. Mais « puisque ce ne peut être qu'un ouvrage de leur esprit, il est aisé de prévoir qu'ils se partageront, et que même quelques-uns ne voudront point de système ».

Fontenelle met en somme la réalité objective des genres et classes entre parenthèses et prive ainsi la Science de ce sans quoi elle n'est rien. S'engageant dans la voie du solipcisme il défigure la pensée profonde de Tournefort. L'ouvrage de l'esprit, pour celui-ci, n'est pas de créer la nature, mais de la découvrir en procédant par observation et abstraction. La composition des genres n'est nullement arbitraire car l'auteur de la nature a eu soin d'imprimer « un caractère commun à chacune de leurs espèces, qui doit nous servir de guide pour les ranger à leur place naturelle ». On voit qu'à ses yeux il y a dans la *nature qui est objective* un *système de référence*, stable, hiérarchisé, excluant toute possibilité d'arbitraire. Les philosophes parleraient d'une *nature en soi* qui n'a pas besoin de *nous* pour exister. Tournefort est même convaincu qu'il a découvert l'essentiel et que sa méthode est définitive. Elle s'impose. Sinon « on serait obligé d'abandonner tout ce qu'il y a de mieux établi dans la Botanique... ». Pour Tournefort il y a *une réalité objective des espèces, des genres, des classes*, et d'autre part la possibilité d'échafauder une *classification naturelle* vraiment scientifique puisque indépendante de l'observateur.

Il n'y avait pas à l'époque, alors que le *lien génétique* des êtres organisés est totalement insoupçonné, d'autre possibilité pour construire la Science. Bien loin d'être une gêne pour les progrès de celle-ci, le fixisme devait correspondre à un besoin pressant de connaissance, et avant tout à un besoin de référence devant la confusion formelle. La Science ne pouvait être au XVIIe siècle que cartésienne; et Tournefort avait lu Descartes, avidement même. L'influence du philosophe sur le naturaliste, dont il ne semble pas qu'on se soit encore avisé, est certaine et directe. Il y a dans l'œuvre de Tournefort un souffle cartésien facile à identifier, qui marque jusqu'au style. *L'arbitraire* de Fontenelle n'a rien à voir avec la *liberté cartésienne*, fondement de la Science que Descartes voulait faire (¹).

La méthode de Tournefort eut un immense succès. C'était à proprement parler la première (l'idée de former une méthode pour aller par degrés vers la connaissance est d'origine cartésienne) dont l'articulation en *classes*, *sections*, *genres* et *espèces* permettait aisément d'arriver à la détermination des plantes. Elle était claire, simple, *naturelle dans ses principes* (non arbitraire). Les *Institutions Botaniques* répondaient, à la perfection, aux exigences pratiques du XVIIe siècle et du début du XVIIIe : *l'identification commode et sûre* (sans microscope, et avec l'aide de deux volumes de planches remarquables dues à Aubriet) *des plantes d'Europe occidentale*, du Bassin méditerranéen et de quelques espèces de pays éloignés — notamment du Canada — en *vue de l'utilisation de leurs vertus médicinales* et autres.

Il y a un dualisme latent, dans l'œuvre de Tournefort, source des deux principaux courants de pensée qui traversent toutes les Sciences naturelles jusqu'à nous, et qui passent l'un par Linné, l'autre par Buffon, Bernard

et A. L. de Jussieu, Adanson. L'erreur de Tournefort, tourné vers la pratique, a été sans doute de sacrifier trop à la commodité en prétendant ne pas dévier de la méthode naturelle.

On a renoncé, depuis Linné, à ce tour de force.

(1) *Voir* J. F. Leroy, *Tournefort et la classification végétale*, *Journées du Tricentenaire de Tournefort*, Aix-en-Provence, 9-10 sept. 1956 (à paraître).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique des Bryophytes. Présence de polyfructosides dans certains groupes d'Hépatiques*. Note de M. **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

On décrit une microtechnique permettant de déceler de petites quantités de polyfructosides en présence de saccharose et d'autres sucres. Appliquée à divers échantillons d'*Hépatiques*, elle révèle une réserve polyfructosidique dans la plupart des espèces à feuilles qui ont été analysées (10 sur 13). La réaction reste négative, au contraire, pour toutes les espèces d'*Hépatiques* à thalle (8 sur 8).

Nous n'avons guère que des indications cytologiques fragmentaires, vieilles de 40 ans, sur les réserves sucrées des *Hépatiques* et l'on ne sait rien encore, à notre connaissance, sur le métabolisme glucidique de ces végétaux.

Quand H. Rancken (1914) publia ses recherches classiques sur l'amidon des Bryophytes, il constata la présence de tels grains dans la plupart des espèces et leur particulière abondance chez les *Marchantiales* qui en sont parfois, effectivement, bourrées; mais il signala encore, en passant, que dans les cellules de quelques *Hépatiques* à feuilles, desséchées dans l'alcool, des concrétions réfringentes, colorables par un phénol chlorhydrique pourraient être de l'« inuline » (1).

Nos recherches récentes sur les glucofructosanes des Sphaignes (2) nous ayant montré qu'une telle indication était assez plausible, il était urgent de la vérifier en isolant ces fructosanes. Malheureusement, extraire en quantité analysable une substance sucrée d'un tel matériel est autrement difficile que de la soupçonner par des observations cytologiques. Ces feuilles, n'ayant la plupart du temps que l'épaisseur d'une cellule, sont extrêmement ténues et l'on ne pouvait espérer réussir une telle recherche qu'en choisissant les espèces les plus abondantes et les moins pauvres en réserve sucrée. C'est pour guider ce choix que nous avons mis au point une technique d'exploration que nous décrivons ici. Les résultats de ces investigations chimiques donnent déjà une connaissance physiologique intéressante de l'ensemble du groupe des *Hépatiques* du point de vue des polyfructosides. Ils seront suivis incessamment de la publication des

analyses des extraits obtenus effectivement à partir des plus caractéristiques.

H. J. H. Fenton a montré jadis que l'urée en milieu chlorhydrique donnait avec le méthylfurfural issu des sucres (du fructose en particulier) une coloration bleu turquoise intense qui est utilisée notamment en chromatographie sur papier. Cette couleur est caractéristique du fructose et des fructosides [3].

Dans les conditions optimales que nous avons recherchées, cette réaction est susceptible d'obtenir une grande sensibilité.

1 g d'urée dissous dans 1 ml de ClH fumant donne une coloration intense avec 0,02 mg de fructoside contenu dans une goutte de liqueur qu'on y mélange. La couleur bleue se développe en 10 mn au bain-marie bouillant.

Dans ces conditions, aucun des sucres que l'on peut attendre chez les végétaux : glucose, galactose, mannose, arabinose, xylose, rhamnose ne donne de coloration; on observerait une couleur tirant sur le jaune orangé avec des concentrations très supérieures, mais le fructose s'observerait encore aisément s'il se trouvait proportionnellement à ces sucres, en quantité dix fois moindre.

Une telle réaction était donc susceptible de révéler les polyfructosides dans un micro-extrait à condition de le débarrasser au préalable du fructose et du saccharose toujours présents.

Ce résultat pouvait être atteint par une fermentation ménagée. Les polyfructosides des végétaux sont en effet, surtout à partir du sucre en C_4 (saccharo-difructoside) beaucoup plus lentement attaqués que le fructose et le saccharose par la levure de boulangerie. Les conditions optimales ont été déterminées à l'aide d'une série de chromatogrammes portant sur la durée d'action de la levure dans des conditions fixées.

Pratiquement 100 mg de végétal, séché rapidement à l'air, étaient broyés et mis à macérer pendant 20 mn au bain-marie bouillant dans 1 ml d'eau distillée. On les essorait à l'aide d'une micropresse à main. Le jus était alors additionné de 1 ml d'une suspension de levure de boulangerie (Springer) à 60 g dans 100 ml de tampon phosphate (pH 5), et porté pendant 12 h à 37°.

Au bout de ce temps, une goutte du liquide surnageant était alors introduite dans 1 ml du réactif à l'urée, préparé au moment de l'essai, et chauffée au bain-marie bouillant pendant 10 mn. L'intensité de la teinte bleue donne une bonne indication de la richesse en polyfructosides de l'espèce au moment de la récolte.

On constituait évidemment chaque fois un témoin ne contenant que du saccharose afin d'être sûr que la levure était suffisamment active pour faire fermenter tout le saccharose de l'extrait. Ce témoin contenait dans 1 ml 5 mg de sucre : c'est-à-dire environ 3 ou 4 fois au moins celui que l'on

supposait exister dans l'échantillon. Il devait donner dans les conditions de l'essai une réaction nulle avec l'urée.

On avait d'autre part vérifié que nos extraits d'*Hépatique* ne contenaient pas d'inhibiteur susceptible de gêner l'action de la levure qu'on y introduirait.

Les résultats étaient pratiquement très faciles à observer car les colorations étaient, dans nos conditions, presque toujours intenses ou nulles. Il n'y a de cas douteux que pour les échantillons vraiment trop pauvres en polyfructosides qui paraissent rares, et pour ceux dont la réserve est exclusivement constituée par les tout premiers termes de la série des glucofructosanes classiques, par du saccharo-fructose par exemple, car ils auraient en majeure partie fermenté en même temps que le saccharose.

Quoiqu'il en soit, voici le tableau de nos résultats.

Présence de polyfructosides chez les Hépatiques.

Espèces.	Origine.	Date.	Réaction colorée des polyfructosides.
Hépatiques à feuilles :			
Trichocolea tomentella	Isère	Juillet	+ + +
Lepidozia reptans..........	Seine-et-Oise	Mars	+ + +
Chiloscyphus polyanthus....	»	Juin	+ + +
Lophozia Hatcheri.........	Haute-Savoie	Juillet	+ + +
Marsupella emarginata.....	Cantal	»	+ + +
Plagiochila asplenioides	Haute-Savoie	»	+ + +
Mastigobryum trilobatum ..	Seine-et-Marne	Mars	+ + +
Diplophyllum albicans	Finistère	Août	+ + +
Scapania nemorosa........	Loir-et-Cher	Décembre	+ + +
Scapania undulata	Seine-et-Oise	»	+ + +
Madotheca platyphylla.....	»	Juin	o
Frullania tamarisci........	»	Mars	o
Frullania dilatata	Loir-et-Cher	Novembre	o
Hépatiques à thalle :			
Metzgerinées :			
Metzgeria pubescens........	Haute-Savoie	Juillet	+
Metzgeria furcata	Seine-et-Marne	Avril	o
Pellia epiphylla	»	Juillet	o
Marchantiales :			
Marchantia polymorpha ...	Haute-Savoie	Juillet	o
Conocephalum conicum	»	»	o
Lunularia cruciata	Seine	Octobre	o
Riccardia pinguis..........	Seine-et-Marne	Mai	o
Riccia fluitans.............	Loir-et-Cher	Septembre	o

On y verra avec la plus grande netteté que les polyfructosides sont très généralement présents chez les *Hépatiques à feuilles*; absents chez les

Hépatiques à thalle. Les *Metzgerinées* sont peut-être dans une situation intermédiaire, ne semblant contenir que fort peu, mais tout de même un peu de fructosides à grosse molécule.

(1) H. RANCKEN, *Acta pro Fauna et Flora Fennica*, 39, 1914, p. 5-97.
(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 669.
(3) W. R. FEARON, *The Analyst*, 75, 1950, p. 56.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du glycérol sur la transpiration des feuilles et sur la perméabilité cuticulaire*. Note de M. **JOSEPH SIVADJIAN**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le traitement des feuilles par une solution glycérolique à 1 % augmente considérablement la perméabilité cuticulaire et, par conséquent, la transpiration foliaire. Cette action explique l'augmentation de l'absorption des antibiotiques, tels que la streptomycine, ajoutés à la solution glycérolique et répandus, sous cette forme, sur les feuilles.

R. A. Gray (1) cherchant à augmenter l'efficacité de la streptomycine dans le traitement de l'infection des Haricots par le *Xanthomonas Phaseoli*, a arrosé les deux premières feuilles de cette plante, cultivée en serre, par une solution de streptomycine seule ou bien contenant différentes substances. Vingt-quatre heures après, les feuilles étant cueillies et lavées avec soin, il y dose, par les méthodes biologiques, la teneur en streptomycine, afin de déterminer l'influence des produits ajoutés sur l'absorption de l'antibiotique par la feuille. Il constate que l'addition de 1 % de glycérol augmente l'absorption de la streptomycine par la feuille de Haricot de 10 à 30 fois en 24 h et que, parallèlement, il y a augmentation de l'efficacité de l'antibiotique vis-à-vis de l'infection de la plante par le *Xanthomonas Phaseoli*; l'action d'une solution contenant 0,005 % de streptomycine et 1 % de glycérol est nettement supérieure à celle contenant 0,2 % de streptomycine seule. L'auteur a vérifié ces observations sur la Tomate, le Piment et le Tabac. Tous les autres produits d'addition, essayés par l'auteur, se montrèrent moins efficaces que le glycérol.

Nous avons pensé que l'absorption de la streptomycine par les feuilles pouvait être due à l'augmentation de la perméabilité de la membrane cuticulaire, action qui se traduirait par l'augmentation de la transpiration foliaire.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons trempé l'une des deux premières feuilles d'un Haricot d'Espagne, cultivé au laboratoire, dans une solution de glycérol à 1 %, tandis que la feuille opposée était trempée dans de l'eau pure. Vingt-quatre heures après nous avons comparé la transpiration de ces deux feuilles par la méthode hygrophotographique en les

mettant côte à côte sur la même plaque, après les avoir séparées de leur tige. Nous avons constaté, dans ces conditions, une augmentation considérable de la transpiration (*fig.* 1 et 2), aussi bien du côté inférieur que

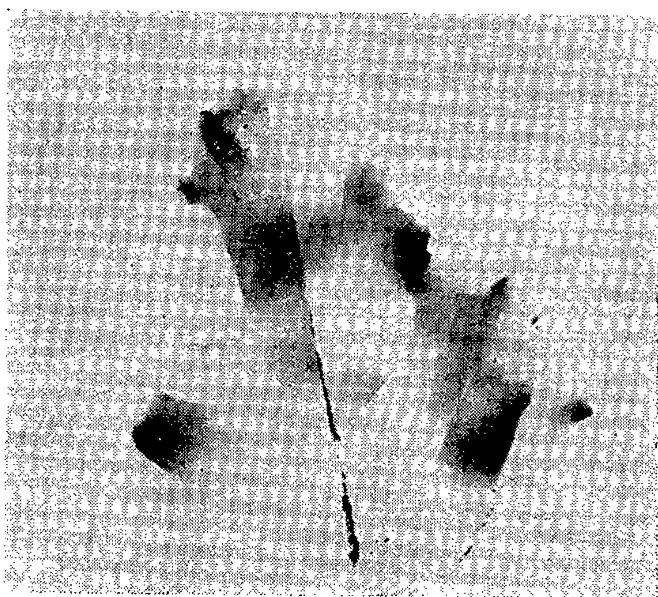


Fig. 1.



Fig. 2.

Action du glycérol sur la transpiration de la feuille de *Phaseolus multiflorus*.

Fig. 1. — La première feuille, transpiration normale.
Durée d'exposition : 15 mn, le 20 avril 1956, à 15 h 30.

Fig. 2. — Transpiration de la feuille opposée, traitée la veille et le matin même par une solution de glycérol à 1 %. La transpiration a uniformément et considérablement augmenté sous l'action du traitement.

du côté supérieur (transpiration cuticulaire), ce qui indique que l'action du traitement est bien due à l'augmentation de la perméabilité cuticulaire et non à une influence quelconque sur l'ouverture des stomates. Un seul traitement est suffisant pour obtenir 24 h plus tard ce résultat qui reste encore sensible après 48 h. Nos expériences, en plein air, sur les feuilles de Lilas, nous ont donné des résultats analogues et le lavage des feuilles par la pluie ne peut faire disparaître cette modification de la perméabilité.

(1) *Plant Disease Reptr.*, **39**, 1955, p. 567; *Chem. and Engn. News*, 30 janvier 1956, p. 473.

PHYSIOLOGIE. — *Parallèle entre l'optimum thermique fonctionnel et le point de fusion des mélanges d'acides gras et de leurs sels.* Note de M. **Alexandre Monnier** et Mme **Andrée Monnier**, présentée par M. Léon Binet.

La plupart des tissus présentent un optimum fonctionnel pour une température déterminée, laquelle dépend des taux respectifs des ions Na^{+}, K^{+} et Ca^{++} dans le milieu environnant. Le mélange d'acide oléique et de ses sels se comporte de façon analogue. Sa température de fusion complète varie selon la nature et la proportion des divers cations qu'il contient.

Le fonctionnement de la plupart des tissus passe par un optimum pour une certaine température. Cardot et ses collaborateurs ont montré que cette température optimale dépend de la composition cationique du milieu environnant. D'une manière générale l'excès d'ion K^+ élève l'optimum thermique tandis que l'excès d'ion Ca^{++} l'abaisse. Ceci est vrai pour des fonctions aussi diverses que la multiplication des bactéries lactiques ([1]), le rythme du cœur, aussi bien celui de l'Escargot ([2]), ([3]), ([4]) que celui de la Grenouille ([5]). Plus récemment, P. Laget et A. Lundberg ([6]) ont observé que l'optimum thermique du potentiel de membrane et du potentiel d'action des nerfs de Mammifères est, de la même manière, élevé par l'ion K^+ et abaissé par l'ion Ca^{++}.

Ceci est un nouvel exemple de l'antagonisme des effets exercés par ces cations. Pour interpréter cet antagonisme, G. H. A. Clowes ([7]) a émis l'hypothèse d'une membrane cellulaire formée d'une mosaïque analogue à une émulsion hydrolipidique. En effet, la structure d'une telle émulsion change selon la nature du cation prédominant dans la phase aqueuse. Avec l'ion K^+ on obtient une émulsion, par exemple d'huile dans l'eau, tandis qu'avec l'ion Ca^{++} une émulsion d'eau dans l'huile s'observe. Mais un tel phénomène ne dépend guère de la température et ne saurait donc rendre compte de l'optimum thermique des tissus. De plus, la plupart des auteurs admettent plutôt l'existence dans la membrane cellulaire d'une mince couche lipidique continue. Nous avons donc supposé ([8]) que les lipides de cette couche subissent, au contact des phases aqueuses voisines, une certaine hydrolyse. En conséquence, une portion de cette couche serait formée d'acides gras. Ceux-ci seraient en partie neutralisés en raison du pH légèrement alcalin du milieu extra-cellulaire. Ainsi pouvons-nous admettre l'existence, à la frontière cellulaire, d'une couche constituée par un mélange d'acides gras et de leurs sels. La composition du constituant salin de cette couche est évidemment fonction de la composition cationique du milieu aqueux extra-cellulaire.

Nous avons, en outre, supposé que ladite couche n'est perméable aux divers cations, dont l'échange est requis par la vie de cellule, que si elle se trouve à l'état fluide. Autrement dit, nous admettons que la perméabilité cellulaire atteint sa pleine valeur et la fonction son optimum lors de la fusion complète de cette couche. Nous nous sommes demandés si cette température de fusion de cette dernière ne varierait pas selon la proportion des divers cations qu'elle renfermerait, de la même façon dont l'optimum thermique des tissus varie en fonction des taux respectifs des cations dans le milieu extérieur.

Les expériences suivantes confirment que le point de fusion d'un mélange d'acide gras et de ses sels varie selon la nature de ces derniers.

Mode opératoire. — Nous avons cherché à obtenir, tout d'abord, des

mélanges d'acide oléique et d'un oléate déterminé, de manière à obtenir en fait un acide oléique neutralisé au quart. Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, on place 50 g d'acide oléique additionnés de la quantité de base pulvérisée correspondant à la neutralisation au quart. On dispose le ballon dans un bain-marie à 100°. On opère sous vide de manière à éviter l'oxydation de l'acide et à évacuer l'eau produite par la réaction. La présence de cette eau ralentirait et limiterait beaucoup la réaction.

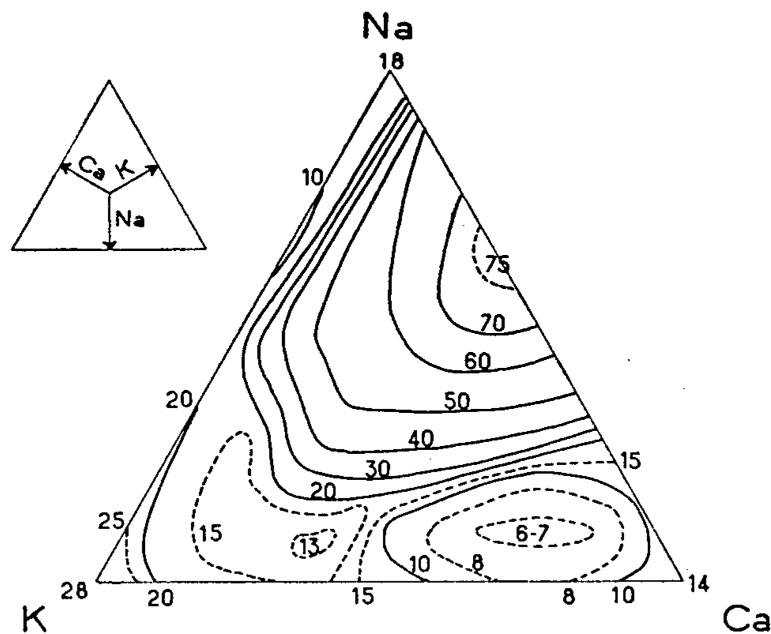
On obtient ainsi, au bout de 1 à 2 h environ, une solution anhydre et parfaitement limpide d'oléate dans l'acide oléique. Il suffit de combiner les solutions obtenues à partir des diverses bases pour avoir des mélanges dont la composition saline varie à volonté mais correspond toujours à la neutralisation au quart.

Au-dessus d'une certaine température, la fusion des mélanges est complète. En dessous de cette température la solidification n'est que partielle par suite de la formation de solutions solides dont la composition évolue lentement au cours du temps. Pour mesurer le point de fusion complète, il convient donc de congeler très rapidement le mélange préalablement fondu complètement, puis de le réchauffer de manière régulière et assez rapide en notant la température à laquelle survient la limpidité totale. Pour cela le tube à essai contenant le mélange est plongé dans de l'alcool refroidi par de la neige carbonique. On le retire au bout de 5 mn et on le place dans de la glace fondante pendant 10 mn afin d'amener le mélange à une température point trop éloignée du début de la fusion. Ensuite, dans un bain à température légèrement supérieure à celle de la fusion complète, on pratique une suite d'immersions brèves du tube, tout en agitant doucement son contenu à l'aide du thermomètre. Pendant ce temps le tube est examiné en éclairage latéral intense, sur un fond obscur. La fusion complète est constatée par la disparition de la lumière diffusée. Cette partie de l'opération est conduite en 5 mn environ de manière à éviter, autant que possible, le changement de composition des phases solides aux températures intermédiaires.

Résultats. — Le diagramme triangulaire ci-après indique le point de fusion complète de l'acide oléique neutralisé au quart selon la proportion des cations neutralisants.

Considérons d'abord les mélanges contenant seulement K^+ et Ca^{++} (côté inférieur du diagramme). Lorsque le taux de Ca^{++} est augmenté tandis que celui de K^- est réduit, la température de fusion s'abaisse comme le fait l'optimum thermique des tissus dans les mêmes conditions. Lorsque le mélange contient aussi du Na^+ en proportion croissante, les points de fusion diminuent d'abord pour s'élever considérablement lorsque le taux de K^+ devient négligeable.

Ainsi, par le jeu des constituants cationiques du mélange, le point de fusion complète de celui-ci varie d'une manière extrêmement étendue, dépassant même largement les températures compatibles avec la vie.



Nous précisons actuellement le diagramme ci-dessus par l'observation microscopique du point de fusion en lumière polarisée afin d'apprécier la nature et l'importance des solutions solides formées aux températures intermédiaires. L'hypothèse proposée requiert l'étude de la perméabilité des couches minces d'acide gras partiellement neutralisé et placées entre deux phases aqueuses de composition ionique déterminée. Les couches ainsi disposées sont particulièrement fragiles. Un procédé inédit paraît particulièrement favorable. Il consiste à former la couche entre deux plaques photographiques humides, préalablement débarrassées de leur sel d'argent.

(1) E. Bachrach et H. Cardot, *C. R. Soc. Biol.*, 95, 1926, p. 962.

(2) H. Cardot et A. Jullien, *Arch. int. Pharm. et Thér.*, 38, 1930, p. 122.

(3) A. Arvanitaki et H. Cardot, *Ann. Physiol.*, 12, 1936, p. 909.

(4) E. Bachrach et N. Guillot, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 929.

(5) E. Bachrach et A. Reinberg, *C. R. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève*, 61, 1944, p. 210.

(6) *Act. Physiol. Scand.*, 18, 1949, p. 121 et 128.

(7) *J. Phys. Chem.*, 20, 1916, p. 407.

(8) A. M. Monnier, *Colloque sur la Physiopathologie du Potassium* (C. N. R. S., Paris, 1954, p. 61).

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude hormonale de la Gelée royale. Recherche des principes gonadotrophes et de substances à action œstrogénique.* Note (*) de M. **Hermann Hinglais**, Mme **Marguerite Hinglais** et M. **Jean Gautherie**, présentée par M. Robert Courrier.

Les propriétés biologiques très spéciales de la Gélée royale sur le système génital des abeilles conduisent logiquement à se demander si les principes

actifs de cette substance ont quelque parenté avec les hormones sexuelles des mammifères.

Nous avons expérimenté dans ce sens, en employant le rat femelle impubère Wistar de trois semaines chez qui nous avons examiné : 1° les modifications vaginales; 2° les modifications macroscopique et microscopique des ovaires après injection sous-cutanée de doses relativement fortes de Gelée royale.

Le tableau suivant résume les résultats :

		Ovaires.			Utérus.			
Nombre d'animaux.	Doses en mg injectées sous-cutanées.	Aspect macroscopique.	Poids fixés (mg).	Histologie.	Aspect macroscopique.	Poids fixé (mg).	Histologie.	Vagin au moment de l'autopsie
3...	Néant (témoin)	Petits Nacrés Impubères	12,13	Follicules immatures	Cornes filiformes	11,53	Muqueuse au repos	Fermé, pas de sécrétion
2...	700	Inchangés	14,9	Follicules immatures	Inchangées	13,3	Muqueuse au repos	Fermé, pas de sécrétion
1...	1 500	Mort en cours d'expérience						Fermé, pas de sécrétion

Conclusion. — L'échantillon de Gelée royale qui a été étudié (¹) n'a produit aucun effet décelable macroscopiquement ni microscopiquement sur les ovaires, l'utérus et le vagin des rates impubères inoculées.

Ces expériences contredisent donc toute hypothèse d'une action gonadotrophe et d'une action œstrogénique directe appréciables de la Gelée royale dans les conditions d'expérience relatées ici chez les rattes, et dans les conditions habituelles de récolte et de conservation de cette substance.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(¹) Échantillon de Gelée royale récolté dans un centre apicole de la Corrèze sous le contrôle personnel de l'un de nous (J. Gautherie).

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Régénération chez l'Annélide* Saccocirrus papillocercus (*Bobr.*). Note de Mlle **Rosemarie Gay**, présentée par M. Maurice Caullery.

1. *Régénération antérieure.* — L'extrémité antérieure de *Saccocirrus papillocercus* comprend : un prostomium triangulaire muni d'yeux et de deux longs tentacules contractiles creux en relation avec des ampoules situées dans le péristomium; un péristomium achète portant la bouche en longue fente longitudinale bordée de lèvres très mobiles formant ventouse. L'ectoderme cuticulaire de la fente buccale se prolonge jusqu'au milieu du 2e sétigère sous la forme d'une gouttière ventrale de l'intestin antérieur se rétrécissant progressivement d'avant en arrière.

La régénération céphalique ne s'obtient que dans un territoire réduit, qui s'étend postérieurement jusqu'à la limite du 2e et du 3e sétigère. Cicatrisation et régénération sont d'autant plus rapides que la section est plus antérieure et la différenciation des régénérats s'effectue en direction basipète.

En avant de la limite du 1er et du 2e sétigère, la régénération est toujours intégrale. Les ampoules tentaculaires apparaissent au sein du mésenchyme. A la limite du 1er et du 2e sétigère, elle est inconstante, incomplète ou atypique. A partir de la limite du 2e et du 3e sétigère, je n'ai jamais observé de régénération céphalique.

La région antérieure capable de régénération céphalique correspond donc à l'étendue de la gouttière pharyngienne ectodermique. Dans cette région, la cicatrisation s'effectue par soudure entre l'épiderme et l'ectoderme de cette gouttière, le tube digestif demeurant ouvert. Dans les régions plus postérieures, par contre, la cicatrisation se réalise par fermeture de l'ectoderme et de l'endoderme et n'est pas suivie de régénération. Le défaut de constitution d'un blastème est peut-être lié causalement, dans ce cas, au mode de cicatrisation.

2. *Régénération postérieure.* — La régénération caudale n'est possible qu'en arrière du 7e sétigère. La fermeture de la blessure s'effectue par une soudure de l'ectoderme à l'endoderme, rétablissant un anus, et la régénération débute par la mise en place des lobes pygidiaux. Le phénomène est plus rapide au 40e sétigère qu'au 20e. La régénération caudale avorte chez les femelles contenant des ovocytes en développement.

L'intestin de *Saccocirrus* comprend une partie antérieure « glandulaire » incolore, qui s'étend jusqu'au 13e ou 19e sétigère, et une partie postérieure « absorbante » colorée. Dans un fragment comprenant les sept premiers sétigères, dépourvu par conséquent d'intestin absorbant, le régénérat caudal différencie de l'intestin absorbant, mais, en outre, l'intestin glandulaire ancien se transforme progressivement, *d'arrière en avant*, en intestin absorbant. Cette transformation, ou *morphallaxie,* peut se poursuivre jusqu'au 5e sétigère. Une transformation analogue des parties anciennes s'observe également dans des fragments plus longs, sectionnés, par exemple, au 20e sétigère et renfermant déjà de l'intestin absorbant.

Des phénomènes de morphallaxie faisant suite à une épimorphose régénératrice sont connus chez les Annélides pour des organes mésodermiques (système circulatoire de *Lumbriculus*) ou ectodermiques (parapodes abdominaux des Sabellides et Serpulides) et dans le cas de la régénération céphalique. *Saccocirrus* offre un exemple de morphallaxie portant sur l'endoderme et liée à la régénération caudale. Il est possible que la morphallaxie soit déterminée, dans tous les cas, par un remaniement du

système d'intégration mésodermique de l'individu, suivi d'une induction sur l'ectoderme ou l'endoderme.

En résumé, le pouvoir de régénération céphalique de *Saccocirrus papillocercus* n'existe qu'en avant du 3e sétigère, c'est-à-dire dans la région de l'invagination stomodæale (gouttière pharyngienne ectodermique ventrale). La régénération caudale n'est possible qu'à partir du 7e sétigère. Aucune région du corps n'est donc capable de régénérer dans les deux directions. La régénération caudale comporte une transformation par morphallaxie d'une portion de l'intestin glandulaire ancien en intestin absorbant.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Croissance relative et croissance régénératrice chez l'Annélide* Platynereis massiliensis (*Moquin-Tandon*). Note de M. **Gilbert Casanova**, présentée par M. Maurice Caullery.

Platynereis massiliensis (Moquin-Tandon) ([1]), Annélide hermaphrodite protandrique, peut être nourrie d'Ulves au laboratoire et élevée à partir d'un stade comptant environ 25 sétigères jusqu'à l'état adulte ([2]). J'ai comparé, durant 50 jours, trois lots présentant respectivement, au début de l'expérience, des longueurs de 6 mm, 1,5 cm et 3 cm. Le corps est considéré comme une série de régions de cinq sétigères chacune, qui sont mesurées séparément, après anesthésie au chlorure de magnésium à 8 %.

La croissance en longueur résulte constamment du bourgeonnement de nouveaux sétigères et de l'allongement des sétigères déjà formés. J'ai montré ([3]) que le taux de bourgeonnement des sétigères (nombre de sétigères nouveaux acquis quotidiennement) passe par une valeur maxima qui semble correspondre à la fin de la phase mâle.

Les variations du logarithme de la longueur totale en fonction du temps peuvent être représentées par trois droites successives dont les pentes diminuent. Le premier changement de pente correspond sensiblement à la fin de la sexualité mâle; le deuxième, à des individus dont les ovocytes sont en plein développement et à la cessation du bourgeonnement des sétigères.

En vue de l'étude de la croissance relative des différentes régions en fonction de la longueur totale, j'ai réparti les individus mesurés, par longueur croissante, en une vingtaine de groupes couvrant toute la période de croissance. Pour chaque région, il existe deux relations successives : la première, valable au cours de la période suivant immédiatement sa différenciation, correspond à une allométrie majorante; la deuxième, valable jusqu'à l'état adulte, correspond à une allométrie minorante. Les coefficients d'allométrie des diverses régions pour les deux périodes montrent un accroissement en direction antéropostérieure.

Une conséquence de cette répartition est qu'à un stade de la croissance d'un individu, les régions les plus longues sont celles qui sont situées dans la partie médiane du corps.

En calculant, pour les 20 stades de croissance, la part qui revient à chaque région dans l'allongement total entre deux stades consécutifs, on constate que la moitié environ de l'allongement est due en général aux deux régions les plus postérieures, c'est-à-dire aux dix derniers sétigères du corps; les parts des autres régions étant nettement plus faibles et décroissant à mesure qu'on s'éloigne du pygidium.

Croissance régénératrice. — J'ai comparé à la croissance normale la croissance d'individus sectionnés au niveau du 15e sétigère, à des âges variés. On sait (3) que, dans ces conditions, la valeur du taux de bourgeonnement est plus que double de sa valeur chez des animaux possédant le même nombre de sétigères. Par ailleurs, l'allongement total d'animaux en régénération est plus rapide qu'à tous les stades de la croissance normale.

L'étude de la participation des diverses régions de cinq sétigères à l'allongement total d'animaux en cours de régénération montre que, presque jusqu'à récupération de la longueur initiale, toutes les régions du régénérat, et non seulement les régions postérieures, interviennent de façon importante dans l'allongement. La distribution des activités de croissance relative est donc très différente dans un individu normal et dans un individu en régénération : chez ce dernier, la part de chaque région diminue d'arrière en avant, mais la prépondérance des dix derniers sétigères ne s'observe plus. L'activité de croissance d'une région est donc liée, non à la proximité de la zone de bourgeonnement pygidiale, mais à la jeunesse des tissus.

Quant à la souche ancienne, après avoir montré dans la première semaine et dans la région 10e-15e sétigère, voisine de la section, un accroissement notable, elle retrouve, au bout de trois semaines environ, après une dépression momentanée, son taux d'accroissement normal.

En résumé, dans la croissance normale, chaque région du corps acquiert, peu après sa différenciation, un taux de croissance relative qu'elle semble conserver jusqu'à l'état adulte et ce taux est de plus en plus élevé lorsqu'on s'éloigne de la tête. L'allongement normal est dû principalement aux dix derniers sétigères. Dans la croissance régénératrice, au contraire, toutes les parties du régénérat, quel que soit l'éloignement du pygidium, participent à l'allongement du corps.

(1) C. Hauenschild, *Zool. Jahrb.*, *Abt. Allg. Zool. Phys.*, **63**, 1951-1953, p. 107.

(2) M. Abeloos, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 179; **232**, 1951, p. 2488.

(3) G. Casanova, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 1446.

BIOCHIMIE. — *Sur les sécrétions attractives des fourmis femelles.*
Note de M. **Robert Stumper**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les reines des fourmis exercent une attraction particulière, variable selon les espèces, sur leurs ouvrières, ce qui se manifeste surtout par trois ordres de phénomènes : 1° attroupements, souvent en grappes denses, des ouvrières autour de leurs mères ; 2° léchage assidu du corps de la reine par les ouvrières et 3° transport de la reine (ou tiraillement) par les ouvrières, surtout après perturbation du nid (= mise en sécurité de la reine). Ces phénomènes se perpétuent même après la mort des ♀♀, ce qui prouve la persistance du pouvoir attractif de leurs cadavres pendant une durée plus ou moins longue. Cette attraction dépasse de loin en intensité l'interattraction entre ouvrières, dont les cadavres sont en général jetés aux détritus. L'attraction en question est une forme de chimiotropisme, en ce sens qu'elle constitue une série de réactions positives complexes vis-à-vis des sécrétions particulières des reines. Celles-ci jouent d'ailleurs un rôle important dans la formation d'associations complexes de fourmis, réalisées par l'adoption de femelles étrangères par les hôtes [1].

Cependant la preuve expérimentale directe de l'existence de sécrétions attractives chez les fourmis restait encore à fournir. Elle vient d'être apportée par les travaux de M[lle] Pain pour l'Abeille, communiqués au II[e] Congrès de l'Union Internationale pour l'Étude des Insectes Sociaux, tenu à Wurzbourg du 4 au 6 avril 1955. Nous avons récemment étendu ces recherches aux fourmis, lors d'un séjour à Cabris (A.-M.), en particulier sur *Lasius alienus* et *Pheidole pallidula*, espèces les plus répandues dans l'enclos de la « Messuguière », où je séjournais en avril 1956.

Méthode employée. — Préparation d'extraits de reines de fourmis au moyen des solvants : éther de pétrole, éther éthylique et éthanol 95°, dont le premier s'avéra le plus approprié. Imbibition de petits corps poreux, taillés en formes appropriées, par les extraits obtenus. Comme supports nous avons utilisé tour à tour du papier à filtrer, de l'éponge naturelle et de la moelle de sureau. Nous avons varié la concentration des solutions, soit par évaporation du solvant volatil, soit en extrayant un nombre croissant de reines dans un volume constant de solvant. Ces supports ont été imbibés d'extrait de reines, puis on laisse s'évaporer le solvant à l'air ou par léger échauffement. Ensuite on introduisait ces supports, contenant donc les résidus d'évaporation de l'extrait éthéré, dans un nid artificiel garni d'un nombre variable d'ouvrières de la colonie mère. A titre de contrôle on introduisait chaque fois deux témoins de la même matière que le support, l'un à l'état naturel, l'autre imbibé du solvant pur en question et évaporé ensuite.

Les résultats de nos expériences multiples sont aussi probants qu'instructifs. Alors que les témoins furent traités par les ouvrières comme des

corps inertes, les supports des résidus d'évaporation des extraits éthérés de reines provoquaient une réaction positive très nette des ouvrières, se manifestant aussi bien par l'attroupement de celles-ci autour du support, un transport et même un léchage. Cependant ces réactions furent moins prononcées que vis-à-vis de reines vivantes ou mortes. Ce chimiotropisme positif fut surtout net chez *Lasius alienus* et *Pheidole pallidula* (cette espèce exhale une odeur perceptible), moins net chez *Plagiolepis pygmæa*, très peu visible chez *Formica gagates*, *Camponotus vagus* et *Messor structor* (conditions expérimentales à reviser). L'effet attractif des supports se manifeste en absence ou en présence de reines vivantes de l'espèce, par contre, des extraits d'ouvrières ne présentaient pas de pouvoir attractif, ce qui démontre la nature chimique particulière des sécrétions attractives chez les reines. Ces sécrétions semblent être spécifiques, car leurs effets ne sont pas masqués par l'odeur non spécifique du nid. La forme géométrique des supports joue un certain rôle qu'il faudra encore préciser (vérification de la théorie du sens topochimique de Forel). Les corps de reines débarrassées, par cinq à huit extractions successives, de leurs substances attractives provoquent encore un léger chimiotropisme positif chez les ouvrières, s'atténuant cependant bientôt. D'un autre côté, les cadavres de reines *Lasius*, traitées ainsi, puis imbibées d'extrait de *Pheidole* et mis en présence d'ouvrières *Pheidole*, furent adoptées, mais reconnues comme étrangères après un jour et dépiécées. L'effet attractif des supports persiste assez longtemps, 2 à 5 jours chez *Lasius*, 5-9 jours chez *Pheidole*. (Altération chimique nouvelle, sécrétion arrêtée.) Signalons encore que les extraits à l'éthanol étaient pratiquement inactifs et qu'il existe une proportionnalité marquée, mais limitée, entre les effets d'attraction et la concentration de l'extrait à l'éther de pétrole.

Comme la solution obtenue par l'extraction de reines dans l'éther de pétrole renferme un mélange assez complexe de substances chimiques, nous avons essayé d'en faire une séparation par chromatographie simplifiée sur papier à filtrer (ordinaire). La partie terminale des bandelettes de papier à filtrer, trempées par un bout dans l'extrait éthéré s'enrichissait en substances attractives, révélable par une attraction plus accusée des supports provenant de la partie terminale que ceux de la partie basale. Il semble donc possible d'arriver à séparer plus parfaitement, et même à isoler les sécrétions attractives des reines de fourmis, par l'emploi de méthodes chromatographiques de partage, ou de papier spéciaux plus sélectifs. Ces substances attractives sont probablement des matières cireuses ou des polyphénols.

([1]) R. STUMPER, *Bull. Biolog. France-Belgique*, 84, 1950, p. 376-399; *Mitt. Schweiz. Entom. Gesellsch.*, 24, 1951, p. 129-141; *Bull. Soc. Natural. Luxemb.*, 44, 1950, p. 131-143; XII. 46, 1952, p. 130-135; *Naturewissenschaften.*, 40, 1953, p. 33-34; *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 526.

SÉROLOGIE. — *Réaction de précipitation spécifique entre des sérums d'animaux de même espèce.* Note ([1]) de M. **Jacques Oudin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons injecté à des lapins, selon la technique d'immunisation décrite par Freund et ses collaborateurs ([2]), du précipité spécifique formé lors du mélange de l'immunsérum d'un autre lapin avec un ou plusieurs antigènes appropriés, et soigneusement lavé. Nous avons observé le plus souvent des propriétés précipitantes des sérums des lapins qui avaient reçu des injections, à l'égard de l'immunsérum qui avait servi à la préparation du précipité spécifique injecté, et à l'égard d'autres sérums de lapins immunisés ou non.

Nous avons effectué des réactions en milieu gélifié selon la méthode que nous avons décrite ([3]), le gel contenant le sérum d'un animal qui avait reçu des injections, et la couche liquide placée au-dessus du gel étant formée par un sérum qui précipitait avec le précédent. Nous avons généralement observé dans le gel une zone de précipitation à frontière nette et du type « antigène diffusant », c'est-à-dire surmontée d'une région de moindre densité de précipité au-dessous de l'interface; beaucoup plus rarement, nous avons observé deux zones, ou même trois.

Nous avons effectué des réactions de précipitation à l'interface en milieu liquide entre 12 sérums de lapins non immunisés et les sérums de 43 lapins qui avaient reçu des injections de précipité spécifique, ces 43 sérums se répartissant en neuf séries de trois à six sérums chacune, différentes par la préparation de précipité spécifique injecté aux lapins. Les réactions en milieu liquide dénotaient une grande diversité de comportement des 12 sérums non immuns à l'égard des 43 autres. Cette diversité était beaucoup plus limitée si l'on ne considérait que les réactions des 12 sérums non immuns avec une seule série de sérums de lapins ayant reçu des injections du même précipité spécifique : les 12 sérums non immuns se répartissaient quelquefois dans ce cas en deux groupes seulement, tels que les sérums de chacun des deux groupes donnaient des réactions qualitativement semblables avec les mêmes sérums parmi ceux des lapins qui avaient reçu des injections de précipité spécifique. Dans les rares cas où le sérum d'un lapin ne précipitait pas avec l'immunsérum qui avait servi à la préparation du précipité spécifique injecté à ce lapin, ce sérum ne précipitait avec aucun autre sérum de lapin (ou tout au moins avec aucun sérum prélevé chez un lapin qui n'avait pas reçu d'injection de précipité spécifique).

Ces observations s'expliquent aisément si l'on admet que l'injection de précipité spécifique a immunisé activement des lapins contre un ou plusieurs constituants antigéniques, contenus dans ce précipité, du sérum d'autres lapins. La formation, ou tout au moins la persistance dans le sérum d'un animal ainsi immunisé, des anticorps responsables de la réaction, n'est possible que si l'antigène immunisant injecté avec le précipité spécifique n'existe pas dans ce sérum, ou plutôt s'il ne s'y trouve pas exactement sous la même forme, de telle sorte que sa spécificité antigénique y soit plus ou moins différente. Cette variété de spécificités d'un ou plusieurs antigènes du sérum chez des animaux de même espèce est encore démontrée par les différences que nous avons signalées entre les réactions des divers sérums en milieu liquide.

Les tubes de gel ont montré que plusieurs antigènes pouvaient participer simultanément à la réaction de précipitation entre deux sérums de lapins. La possibilité, non seulement pour un, mais pour plusieurs constituants antigéniques de sérum, de prendre, indépendamment l'un de l'autre, des formes plus ou moins différentes par leur spécificité selon les individus, serait susceptible d'expliquer la grande diversité des réactions en milieu liquide que nous avons signalée.

(1) Document retiré du pli cacheté nº 13.177, déposé le 21 décembre 1953, ouvert à la demande de l'auteur le 14 mai 1956.

(2) Voir *Methods in Medical Research*, 5, 1952, p. 275.

(3) *Loc. cit.*, p. 335-378; *voir* aussi *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 115.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National d'Histoire et philosophie des Sciences, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale d'histoire des Sciences**, qui se tiendra à Florence et à Milan du 3 au 10 septembre 1956, est ainsi composée :

MM. **Gabriel Bertrand**, **Maurice Caullery**, **Joseph Pérès**, **Jean Piveteau**, Membres de l'Académie ; M. **Georges Bouligand**, Correspondant ; MM. **René Taton**, secrétaire général de l'Union internationale, **Pierre Costabel** secrétaire du Comité national, **Charles Bedel**, **Charles Brunold**, **Louis Chauvois**, **Maurice Daumas**, **Jean-Louis Destouches**, **René Dubarle**, Mme **Paulette Février**, MM. **Pierre Gauja**, **Pierre Huard**, **Alexandre Koyré**, **Robert Lenoble**, **André Léveillé**, **Bernard Rochot**, **Jean Théodorides**, Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, M. **Ernest Wickersheimer**.

Sur la proposition du Comité permanent du Conseil national de la protection de la nature, sont adjoints à la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale pour la Protection de la Nature** qui se tiendra à Édimbourg, du 20 au 28 juin 1956 : MM. **Henri Morel**, **François Vidron**, **Roger de Vilmorin**.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1956

(*suite et fin*).

Haut Commissariat de Madagascar et dépendances. Travaux du Bureau géologique. N° 72. *Le tremblement de terre du 10 novembre 1955 à Madagascar et ses particularités remarquables*, par Charles Poisson. Tananarive, Service géologique, 1956; 1 fasc. 31,5 cm.

Infantile genetic agranulocytosis. A new recessive Lethal Disease in Man, by Rolf Kostman. Uppsala Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Recherches rétrospectives sur l'art de la distillation. Historique de l'alcool, de l'eau-de-vie, des liqueurs, de l'alcoométrie, de l'aérométrie, de l'alambic par l'image, par Jules Dujardin. Paris, Dujardin-Salleron, 1855-1955; 1 fasc. 24 cm.

1824-1924, *Centenaire de l'alcoomètre et de l'alambic de Gay-Lussac. Leur évolution*, par Jules Dujardin, L. et R. Dujardin. Paris, 1924; 1 fasc. 24 cm.

Université de Paris. *Les conférences du Palais de la Découverte*. Série A, n° 218 : *Le développement et l'activité de la Faculté des sciences de Toulouse et des écoles nationales d'ingénieurs*, par M. E. Durand. Série D, n° 39 : *La géométrie de Descartes*, par Jean Itard n° 40 : *Les sciences dans l'Inde ancienne*, par Jean Filliozat; 3 fasc. 18 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural. Sverdlovsk, *Fisicâ metallov i metallovedenie*. T. I, 1955; 1 vol. 26 cm.

Nouveau traité de chimie minérale. T. I. *Généralités. Air. Eau. Hydrogène. Deuterium. Tritium. Helium et gaz inertes*, par Georges Bouissières, Moïse Haïssinsky, Guy Pannetier, Paul Pascal et Rodolphe Viallard. Paris, Masson et Cie, 1956; 1 vol. 25,5 cm.

Carte géologique de La Meseta entre Mechrâ, Benâbbou et Sofi (*Abda, Doukkala et Massif des Rehamna*), par M. Gigout, au 1/200 000e; 1 planche 93,5 cm × 60 cm.

Osservatorio astrofisico di Catania. Contributi astrofisici, n° 79. *L'attività del Sole nel 1953*, par Salvatore Cristaldi. Estratto dal *Bolletino delle sedute dell' Accademia Giœnia di Scienze naturali in Catania*. Série IV. Vol. III. Fasc. 2, 1955. Catania, Zuccarello, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Id. N° 80 : *La natura del seeing e la sua influenza sulle osservazioni astronomiche*, par MARIO G. FRACASTORO. Estratto dagli *Atti della fondazioni G. Ronchi*. Anno X. N. 6, 1955. Firenze, Scuola tipografica Calasanziana; 1 fasc. 24 cm.

Id. Pubblicazioni. Nuova Serie, n° 1 : *Annibale Riccò, l'Accademia Giœnia e l'Osservatorio astrofisico di Catania*, par GIORGIO ABETTI. Estratto dal *Bolletino delle sedute dell' Accademia Giœnia di Scienze naturali in Catania*. Serie IV. Vol. III. Fasc. 1, 1955; Catania, Zuccarello, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Id. Nuova serie n° 2 : *Per una nuova sede dell' Osservatorio astrofisico di Catania*, par MARIO G. FRACASTORO. Estratto da *Atti della Accademia Giœnia di Scienze naturali in Catania*. Serie Sesta. Vol. X, 1955. Catania, G. Zuccarello, 1955; 1 fasc. 28 cm.

Eugenio de Caro 1899-1954, par MARIO G. FRACASTORO in *Memorie della Societa astronomica italiana*. Vol. XXVI. Pavia, Industria grafica Mario Ponzio, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Osservatorio astrofisico di Catania. Publicazioni. Nuova Serie n. 3. *L'attività del Sole nel* 1954, par SALVATORE CRISTALDI. Serie n. 4 : *Studio spettrofotometrica di* 6 *stelle di classe spettrale Be*, par PIERO TEMPESTI. Serie n. 5 : *Osservazione fotografico dell' eclisse di sole del* 30 *giugno* 1954, par PIERO TEMPESTI. Estratto dalle *Memorie della Societa astronomica italiana*. Vol. XXVI, 3 et 4. Pavia, Industria grafica Mario Ponzio, 1955; 3 fasc. 24,5 cm.

Travaux de l'Institut scientifique chérifien. Série géologie et géographie physique n° 3. *Recherches géologiques à Mechrâ Benâbbou*, par M. GIGOUT. Rabat, 1955; 1 vol. 25 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. *Notes et Mémoires*, n° 93 : *Les invertébrés fossiles des phosphates marocains*, par HENRI SALVAN. T. II : *Paléontologie*. Paris, Firmin-Didot, 1954; 1 vol. 27 cm.

Id. n° 116 : *Reconnaissance géologique dans les Hammadas des confins algéro-marocains du Sud*, par RENÉ LAVOCAT. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1954; 1 vol. 25 cm.

Id. n° 118 : *Les poissons crétacés du Jebel Tselfat* (Maroc), par CAMILLE ARAMBOURG. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1954; 1 vol. 27 cm.

Id. n°s 121 et 122 : *Notes du Service géologique du Maroc*. T. IX et X. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1954; 2 vol. 25 cm.

Id. n° 124 : *Étude paléontologique des vertébrés du jurassique d'El-Mers* (*Moyen Atlas*), par F. DE LAPPARENT. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1955; 1 fasc. 27,5 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 23 MAI 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès survenu le 11 mai 1956, à Pasadena (Californie), de M. **Walter Adams**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Jules Baillaud**.

Notice nécrologique sur Sir Edmund Whittaker,
Correspondant de la Section de Géométrie,

par M. **Gaston Julia.**

Sir **Edmund Whittaker**, professeur émérite de Mathématiques à l'Université d'Edimbourg, est mort dans cette ville le 24 mars dernier, après une longue maladie. Notre Académie l'avait élu correspondant pour la Section de Géométrie le 12 mars précédent, et cette élection aura été une de ses dernières joies.

Edmund Taylor Whittaker était né à Southport, en 1873, d'une ancienne famille de Grindleton. Après des études secondaires de 1884 à 1892, à la Grammar School de Manchester, il entre au Trinity College de Cambridge, et s'y distingue, en compagnie de J. H. Grace, d'Alfred Young et de T. I. Bromwich, au cours des classiques Tripos de 1895. En 1896, il y devient Fellow et Lecturer, jusqu'en 1906. A cette date et jusqu'en 1912, il devient Royal Astronomer of Ireland, à Dublin. Là, tout en consacrant des efforts à l'Astronomie, il s'attache dans ses leçons à développer une école de Physique mathématique, et M. de Valera, entre autres, est son élève. En 1912, il revient à Edimbourg, comme professeur de Mathématiques, succédant à George Christal, et il y restera jusqu'à sa retraite, en 1946. Il y fonde un remarquable groupe de chercheurs, un laboratoire de mathématiques

et de calculs, où il développera ses fréquents et fructueux contacts avec les astronomes et les actuaires. On y conservera longtemps le souvenir de son rayonnement, de son dévouement, à tous les niveaux de l'enseignement et aussi de sa participation à l'administration de l'Université.

*
* *

Son œuvre, très variée, de mathématicien préoccupé des applications à la Physique mathématique et à l'Astronomie, porte sur les Équations différentielles ou aux dérivées partielles, sur la Physique mathématique et la Mécanique céleste, qu'elle a contribué à éclaircir et à enrichir sur de nombreux points. C'est ainsi que Sir Edmund Whittaker s'est intéressé successivement aux fonctions automorphes, à l'équation de Laplace et plus généralement aux équations différentielles ou aux dérivées partielles de la Physique mathématique; aux fonctions de Mathieu et de Lamé, et à des équations intégrales qu'elles vérifient ; à diverses fonctions spéciales qu'il a ramenées à un seul type dérivant de l'équation différentielle de la série hypergéométrique par confluence de singularités, et dont les conséquences et applications ont été considérables; aux diverses formules d'interpolation et à leurs relations mutuelles, dont les applications sont actuellement très importantes. Étudiant les systèmes dynamiques à deux degrés de liberté qui possèdent une intégrale première d'un certain type, il a montré qu'ils en possèdent aussi une seconde, et il a trouvé là une raison sous-jacente des difficultés signalées dans le célèbre théorème de Poincaré sur la convergence des séries de la Mécanique céleste. En Physique mathématique, il a étudié les phénomènes électromagnétiques dans les champs de gravitation, en liaison avec la relativité générale, et en particulier, il a défini la distance dans les espace-temps courbes, de manière à permettre l'étude du déplacement des raies spectrales des sources éloignées et l'évaluation de leur éloignement, par les voies actuellement adoptées par les astronomes.

Une mention particulière doit être faite de trois de ses livres, dont le succès a été considérable.

A course of modern Analysis, publié en 1902, puis enrichi de la collaboration de G. N. Watson, dans les nombreuses éditions qui ont suivi, a connu une large audience chez tous ceux qui étudient la théorie des fonctions de variable complexe, les fonctions spéciales et les équations différentielles associées.

Son second livre : *A treatise on the analytical Dynamics of particles and of rigid bodies, with an introduction to the problem of three bodies*, réalise un exposé complet du développement de la Mécanique générale classique,

de ses principes, de ses méthodes, en vue des applications, depuis Lagrange jusqu'à Poincaré et Levi-Civita. C'est un modèle de ces livres très appréciés des mécaniciens, des astronomes, des théoriciens de la Physique, dont l'influence s'est trouvée augmentée par leur traduction en plusieurs langues.

A history of the theories of Aether and Electricity, from the age of Descartes, to the close of the nineteenth century, dont la première édition, en un volume, fruit de ses années irlandaises, parut en 1910, expose d'une façon complète et originale le développement de ces théories physiques jusqu'aux origines des quanta et de la relativité. Une deuxième édition, revue, parut en 1951, et fut enrichie d'un second volume, en 1953, qui porte l'histoire entreprise jusqu'en 1926, début de la période Born-Heisenberg-Jordan-Schrödinger-Dirac. Un troisième volume, celui de la période 1926-1950, demeuré inachevé, apparaîtra comme le chant du cygne de Sir Edmund Whittaker.

* * *

Cette œuvre, par sa variété, son originalité et son étendue, le classe parmi les éminents représentants de cette « Philosophie naturelle » que les savants anglais ont, depuis Newton, toujours cultivée avec compétence et prédilection. Elle le fait apparaître comme un digne successeur de Sir Joseph Larmor, qui fut, lui aussi, notre correspondant. Elle lui a valu les plus éminentes récompenses, de son pays et d'ailleurs, les médailles Sylvester, Morgan, Copley, l'admission à la Royal Society, à plusieurs académies étrangères, à des doctorats *honoris causa*.

Son enseignement vivant et rayonnant, son caractère amène, sa bonté agissante et son dévouement lui avaient en outre valu l'estime générale, dans son pays et hors de son pays; c'est sans doute pourquoi il fut fait Chevalier en 1945. Sa profonde piété, d'autre part, lui fit prendre un intérêt particulier aux questions théologiques, et publier divers essais, comme *Space and Spirit*, où se manifeste son ardent désir de concilier la science cosmologique et la religion. Elle créait aussi chez lui ce souci constant de justice et de bienveillance, qui apparaît dans toutes ses actions et tous ses jugements.

Pour ses amis, comme pour tous, il fut un *gentleman* infiniment sympathique, dévoué, d'une courtoisie jamais en défaut. L'Académie gardera son souvenir; elle s'incline devant sa mémoire et exprime à sa famille ses bien sincères condoléances.

CYTOLOGIE. — *Sur l'espace périnucléaire.*

Note de MM. **Albert Policard** et **Marcel Bessis.**

Par microcinématographie en contraste de phase et par microscopie électronique, étude des vacuoles se formant dans la zone périnucléaire des leucocytes. Cette zone constitue une région de la cellule avec un comportement spécial. Elle n'est pas assimilable à une membrane cytologique ordinaire ni à une interphase.

On s'accorde aujourd'hui (1), (2) pour admettre l'existence entre noyau et cytoplasma de trois structures fondamentales révélées par microscopie électronique, sous réserve de différences de détail en rapport avec les espèces et les organes considérés. La limite du noyau est marquée par une membrane mince (environ 50 Å) dense aux électrons, osmiophile et dessinant une ligne nette sur une coupe bien orientée. Du côté du cytoplasma, existe une structure du même type (50 Å) dense, osmiophile, moins régulière, ressemblant à l'enveloppe extérieure de la cellule. Entre ces deux lignes s'étend un espace non osmiophile et peu dense, apparaissant clair. Son épaisseur varie de 200 à 1000 Å environ. Il a souvent été considéré comme la membrane nucléaire même. Dans certaines cellules, cet espace est interrompu par des zones de jonction entre les deux membranes minces. Ces zones en forme d'anneaux ont été considérées comme des pores, sinon anatomiques, du moins fonctionnels.

Au cours de recherches de cytopathologie, nous avons été amenés à observer dans les leucocytes, par microcinématographie en contraste de phase et par microscopie électronique, certains comportements de cette zone périnucléaire.

1° Un point physiologiquement d'une grande importance réside dans l'ouverture dans l'espace périnucléaire du système cavitaire constituant le réticulum endoplasmique de Porter-Palade. Nos observations au microscope électronique confirment cette disposition inframicroscopique.

2° Sous certaines influences pathologiques (autolyse, hypotonie), la zone périnucléaire est capable de se dilater en certains points et de donner ainsi naissance à des vacuoles *en croissant*, à contenu incolorable, clair au microscope de phase comme au microscope électronique. Par microcinématographie on voit que ces vacuoles en croissant apparaissent comme des dilatations de l'espace périnucléaire.

3° Dans l'espace périnucléaire peuvent pénétrer des formations cellulaires extérieures lors de la phagocytose de noyaux cellulaires altérés. On a pu démontrer par microcinématographie en contraste de phase (3) que des voiles cytoplasmiques venus d'un phagocyte extérieur à la cellule glissaient entre cytoplasma et noyau. Peut-être aussi pourrait-on penser

que les filaments nerveux signalés par certains observateurs (4) au contact du noyau s'étendraient dans l'espace périnucléaire. L'hypothèse reste à vérifier.

4° Nous ignorons la structure exacte de la substance constituant l'espace périnucléaire. Au microscope électronique aux plus hautes résolutions actuellement possibles, il apparaît homogène. Par l'utilisation des techniques de polarisation, on a cependant pu montrer d'une façon indiscutable (5) que l'ensemble de la zone périnucléaire est constitué de molécules protéiques dans un état intermédiaire entre celui des molécules globulaires et des molécules filamenteuses. La biréfringence de l'espace étant très faible à l'état normal, on doit admettre que ces molécules sont dans un état incomplètement orienté et fortement hydraté.

La confrontation des faits signalés plus haut conduit à penser que la zone périnucléaire constitue une région tout à fait spéciale de la cellule. Son comportement ne se ramène pas à celui d'une simple membrane limitante ou d'une interphase.

(1) P. Dustin, *Acta clinica belgica*, 4, 1949, p. 70-86.
(2) A. Policard et M. Bessis, *Revue d'Hématologie*, 8, 1953, p. 55-70.
(3) Robineaux, *Film sur les autoanticorps et la cellule de Hargrave*, 1955.
(4) A. Weber, *C. R. Ass. Anat.*, 35, 1949, p. 416-418.
(5) C. A. Baud, *Acta anatomica*, 17, 1953, p. 113-174.

M. **Philibert Guinier** présente la Cinquième édition de l'Ouvrage de M. Albert Demolon : *Croissance des végétaux cultivés*. Cette édition, entièrement préparée par l'auteur, a été publiée après sa mort.

M. **Charles Killian** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de biologie végétale.

DÉSIGNATIONS.

L'**Académie nationale de XL** invite l'Académie à se faire représenter aux cérémonies qui auront lieu le 6 juin 1956, à Rome, à l'occasion du Centenaire de la mort d'Amedeo Avogadro. M. **Robert Courrier** est désigné.

PRÉSENTATIONS.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire du Bureau des Longitudes vacante par la mort de M. *Émile Borel*.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

du **2nd World Metallurgical Congress** qui se tiendra à Chicago (États-Unis) du 2 au 8 novembre 1957;

du **Rassemblement des arts chimiques 1956**, qui se tiendra à Paris, du 18 novembre au 3 décembre, en même temps que le **IVe Salon de la chimie, du caoutchouc et des matières plastiques**.

M. le **Ministre des Affaires étrangères** signale que l'*Organisation européenne pour la recherche nucléaire* (C.E.R.N.) met à la disposition de savants français, deux bourses au Laboratoire de recherches de physique nucléaire de l'Université de Liverpool; et que la *Division des Études théoriques* de cette organisation, à Copenhague, offre un certain nombre de bourses de stagiaires, à Copenhague ou Upsala.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Utilisation de l'Énergie atomique à des fins pacifiques*. Actes de la Conférence internationale de Genève, août 1955. Volume III, *Génératrices nucléaires;* Volume XIV, *Les isotopes radioactifs : problèmes généraux et dosimétrie*.

2° Tables des constantes et données numériques. *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel.* I, *Stéroïdes,* par Jean-Pierre Mathieu et André Petit. Préface de D.-H.-R. Barton.

3° Victor Thébault. *Questions d'arithmétique,* in *Mathesis,* tome LXV, 1956, nos 1-3.

4° Académie Polonaise des Sciences. Session solennelle consacrée à la vie et à l'œuvre de *Nicolas Copernic,* 15-16 *septembre* 1953 (en polonais).

5° Gustavo Barbensi. *Paolo Ruffini* (en italien).

6° *Tomographic studies on the normal and injured knee,* by Stig Fagerberg, in *Acta Radiologica,* supplementum 138.

7° *Colonial Placer Mining in Colombia,* by Robert C. West.

8° *Revue internationale d'ethnopsychologie normale et pathologique*. Tanger, 1956, vol. I.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la puissance extérieure d'un espace de Hilbert.* Note (*) de M. **Klaus Vala**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soit H un espace de Hilbert à la métrique définie (x, y). On peut définir une forme bilinéaire symétrique sur la puissance extérieure $\overset{p}{\wedge} H$ de H en prenant

$$D(x_1 \wedge x_2 \wedge \ldots \wedge x_p, y_1 \wedge y_2 \wedge \ldots \wedge y_p) = \det|(x_i, y_j)| \qquad (i, j = 1, \ldots, p).$$

On démontre que D est une forme bilinéaire définie positive. Nous disons que D est la métrique de $\overset{p}{\wedge} H$ induite de celle de H.

Si H est un espace séparable, $\overset{p}{\wedge} H$ est aussi séparable relativement à la métrique D. En supposant que H est complet (et de dimension infinie), $\overset{p}{\wedge} H$ n'est pas un espace complet. Néanmoins le complet se gagne comme d'habitude par l'introduction de certains éléments idéaux. Nous désignons cette fermeture de $\overset{p}{\wedge} H$ par $\left[\overset{p}{\wedge} H\right]$.

Soit T une transformation linéaire de H. Sa puissance extérieure se définit par

$$\overset{p}{\wedge} T(x_1 \wedge x_2 \wedge \ldots \wedge x_p) = Tx_1 \wedge Tx_2 \wedge \ldots \wedge Tx_p.$$

Si T est une transformation bornée de H, $\overset{p}{\wedge} T$ peut être prolongée à une transformation bornée $\left[\overset{p}{\wedge} T\right]$ de $\left[\overset{p}{\wedge} H\right]$ et l'inégalité suivante est valable :

$$\left|\overset{p}{\wedge} T\right| \leq |T|^p.$$

Pour une T bornée nous avons l'égalité

$$\left[\overset{p}{\wedge} T\right]^* = \left[\overset{p}{\wedge} T^*\right].$$

Les propriétés suivantes d'une transformation bornée T restent valables pour $\left[\overset{p}{\wedge} T\right]$ (relativement à la métrique D) : Si T est autoadjointe, $\left[\overset{p}{\wedge} T\right]$ est autoadjointe. Si T est de plus complètement continue, $\left[\overset{p}{\wedge} T\right]$ l'est aussi. Si T est normale ou unitaire, $\left[\overset{p}{\wedge} T\right]$ est normale ou respectivement unitaire. Ensuite, la puissance extérieure d'une projection est une projection de $\left[\overset{p}{\wedge} H\right]$.

On peut démontrer que D est la seule métrique de $\left[\overset{p}{\wedge} H\right]$ qui possède les propriétés ci-dessus. En effet, chaque fonction bilinéaire B de $\left[\overset{p}{\wedge} H\right]$, telle que pour toute transformation symétrique S de H :

$$B\left(\overset{p}{\wedge} Sz_1, z_2\right) = B\left(z_1, \overset{p}{\wedge} Sz_2\right) \qquad \left(z_1, z_2 \in \left[\overset{p}{\wedge} H\right]\right),$$

est nécessairement de la forme λD, où λ est un nombre complexe.

Les démonstrations des propositions citées plus haut paraîtront prochainement dans *Annales Academiae Scientiarum Fennicae*.

(*) Séance du 7 mai 1956.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Propriétés des espaces parageódésiques.* Note de (*) Mlle **Mileva Prvanovitch**, présentée par M. Georges Darmois.

Dans la Note « Une généralisation des espaces totalement géodésiques » nous avons définis des espaces parageódésiques.

I. Si la condition $\omega_{a|ij}=0$ pour chaque a n'est pas satisfaite, donc si $\mathcal{V}_n$ n'est pas un espace totalement géodésique, nous pouvons considérer, en chaque point de $\mathcal{V}_n$, le tenseur

$$h_{ij}{}^{\mu}=\sum_{a}\omega_{a|ij}n_{a|}{}^{\mu}=\frac{\partial^2 y^{\mu}}{\partial x^i\partial x^j}+\left\{\begin{matrix}\mu\\ \nu\pi\end{matrix}\right\}y^{\nu}{}_{,i}y^{\pi}{}_{,j}-\left\{\begin{matrix}l\\ ij\end{matrix}\right\}y^{\mu}{}_{,l}$$

de la première courbure de $\mathcal{V}_n$ (1).

De même, si pour l'espace $\mathcal{V}_n$ quelconque, la condition (6) de la Note mentionnée n'est pas satisfaite, nous pouvons considérer, en chaque point de $\mathcal{V}_n$, la grandeur

$$M_{ij}{}^{\mu}=\sum_{a}\omega_{a|ij}n_{a|}{}^{\mu}-\frac{\Omega_{q|\varkappa\nu}y^{\varkappa}{}_{,i}y^{\nu}{}_{,j}}{L_{qr|}}T_{r|}{}^{\mu}.$$

Nous appelerons le tenseur $M_{ij}{}^{\mu}$ *le tenseur de la courbure parageódésique* de $\mathcal{V}_n$ relatif à la congruence $\lambda_{r|}$.

En cas général, le rapport $\Omega_{q|\varkappa\nu}y^{\varkappa}{}_{,i}y^{\nu}{}_{,j}/L_{qr|}$ dépend de la normale $\mathcal{N}_{p|}{}^{\alpha}$ du sous-espace $\mathcal{V}_m$. Par suite, $\mathcal{V}_n$ a, en chaque point, $l-m$ tenseurs de la courbure parageódésique relatif à la congruence $\lambda_{r|}$.

Quand la congruence $\lambda_{r|}$ est normale à $\mathcal{V}_m$, il suit de la relation (1) de la Note mentionnée qu'il est $T_{r|}{}^{\mu}=0$. Alors, le tenseur $M_{ij}{}^{\mu}$ prend la forme $\sum_{a}\omega_{a|ij}n_{a|}{}^{\mu}$. Donc, le tenseur de la courbure parageódésique de $\mathcal{V}_n$ est la généralisation du tenseur de la première courbure de $\mathcal{V}_n$ en ce sens que au lieu de la normale, nous considérons le vecteur tangent à la courbe de la congruence $\lambda_{r|}$.

II. Si $n=1$, $\mathcal{V}_n$ est une courbe $\mathcal{C}$ du sous-espace $\mathcal{V}_m$ d'espace riemannien $\mathcal{V}_l$; au lieu des coordonnées x^i, nous considérons l'arc s de la courbe $\mathcal{C}$, et les symboles de Christoffel, relatifs au tenseur métrique g_{ij}, s'annulent. Par suite, le tenseur $h_{ij}{}^{\mu}$ de la première courbe de $\mathcal{V}_n$ relatif à $\mathcal{V}_m$, se réduit au vecteur

$$q^{\mu}=\frac{d^2y^{\mu}}{ds^2}+\left\{\begin{matrix}\mu\\ \nu\pi\end{matrix}\right\}\frac{dy^{\nu}}{ds}\frac{dy^{\pi}}{ds}$$

de la première courbure de $\mathcal{C}$, relatif au sous-espace $\mathcal{V}_m$. Le tenseur M_{ij}^{μ} de la courbure paragéodésique de $\mathcal{V}_n$, se réduit au vecteur

$$w^{\mu} = q^{\mu} - \frac{T_{r|}{}^{\mu}}{L_{qr|}} \Omega_{q|\varkappa\nu} \frac{dy^{\varkappa}}{ds} \frac{dy^{\nu}}{ds},$$

que nous appelons *le vecteur de la courbure paragéodésique* de la courbe $\mathcal{C}$.

Une courbe $\mathcal{C}$ du sous-espace $\mathcal{V}_m$ de $\mathcal{V}_l$ à $l-m$ vecteurs de courbure paragéodésique. Quand la congruence $\lambda_{r|}$ est normale à $\mathcal{V}_m$, c'est-à-dire quand $T_{r|}{}^{\mu} = 0$, *tous ces vecteurs se confondent et c'est le vecteur q^{μ} de la première courbure de $\mathcal{C}$.*

La courbe de $\mathcal{V}_m$ de $\mathcal{V}_l$ dont tous les vecteurs de la courbure paragéodésique s'annulent, c'est-à-dire la courbe satisfaisant la condition

$$q^{\mu} - \frac{T_{r|}{}^{\mu}}{L_{qr|}} \Omega_{q|\varkappa\nu} \frac{dy^{\varkappa}}{ds} \frac{dy^{\nu}}{ds} = 0,$$

est *la courbe paragéodésique* de $\mathcal{V}_m$ de $\mathcal{V}_n$. Quand $T_{r|}{}^{\mu} = 0$, la relation précédant se réduit à $q^{\mu} = 0$. Donc :

La courbe paragéodésique est une généralisation de la courbe géodésique. Cette généralisation se rapporte à la propriété des courbes géodésiques d'après laquelle le vecteur de la première courbure relatif à $\mathcal{V}_l$, de la courbe géodésique de $\mathcal{V}_m$, est normal à $\mathcal{V}_m$. A savoir, pour la courbe paragéodésique de $\mathcal{V}_m$ ce vecteur est tangent à la courbe de la congruence $\lambda_{r|}$.

III. Considérons maintenant une courbe D : $x^i = x^i(s)$ d'espace $\mathcal{V}_n$ plongé dans le sous-espace $\mathcal{V}_m$ d'espace riemannien $\mathcal{V}_l$.

Si nous considérons D comme la courbe de $\mathcal{V}_m$ de $\mathcal{V}_n$,

$$w^{\mu} = q^{\mu} - \frac{T_{r|}{}^{\mu}}{L_{qr|}} \Omega_{q|\varkappa\nu} \frac{dy^{\varkappa}}{ds} \frac{dy^{\nu}}{ds}$$

sont les composantes du vecteur de la courbure paragéodésique de la courbe D. Mais, nous pouvons considérer D comme la courbe de $\mathcal{V}_n$ de $\mathcal{V}_l$. Dans ce cas nous avons pour les composantes du vecteur de la courbure paragéodésique de D, relatif à la même congruence $\lambda_{r|}$

$$v^i = p^i - \frac{t_{r|}{}^i}{\mathcal{L}_{xr|}} \varpi_{x|lk} \frac{dx^l}{ds} \frac{dx^k}{ds},$$

où p^i est le vecteur de la première courbure de D relatif à $\mathcal{V}_n$, le vecteur $\lambda_{r|}{}^{\alpha}$ de la congruence s'expriment sous la forme

$$\lambda_{r|}{}^{\alpha} = t_{r|}{}^i z^{\alpha}{}_{,i} + \sum_x \mathcal{L}_{xr|} \mathfrak{N}_{x|} \qquad \text{de manière que} \quad \mathcal{L}_{ar|} = l_{ar|}, \qquad \mathcal{L}_{pr|} = L_{pr|}.$$

Si les vecteurs w^{μ} et v^i se rapportent à la normale fixe $\mathfrak{N}^{\alpha}_{p|}$ de $\mathcal{V}_m$, on peut remettre la relation

$$(1) \qquad w^{\mu} = v^i y^{\mu}{}_{,i} + \sum_{\alpha} \left(\omega_{a|lk} - \frac{\Omega_{p|\varkappa\nu} y^{\varkappa}{}_{,l} y^{\nu}{}_{,k}}{L_{pr|}} l_{ar|} \right) \frac{dx^l}{ds} \frac{dx^k}{ds} n_{a|}{}^{\mu}.$$

Cette relation est la généralisation de la relation connue

$$\frac{d^2 y^\mu}{ds^2} + \left\{ \begin{matrix} \mu \\ \varkappa\nu \end{matrix} \right\} \frac{dy^\varkappa}{ds} \frac{dy^\nu}{ds} = \left(\frac{d^2 x^i}{ds^2} + \left\{ \begin{matrix} i \\ jk \end{matrix} \right\} \frac{dx^j}{ds} \frac{dx^k}{ds} \right) y^\mu{}_{,i} + \sum_a \omega_{a|lk} \frac{dx^l}{ds} \frac{dx^k}{ds} n_{a|}{}^\mu$$

entre les vecteurs q^μ et p^i.

D'autre part, si la courbe D appartient à l'espace $\mathcal{V}_n$ parageodésique, c'est-à-dire si $\mathcal{V}_n$ satisfait la condition

$$\omega_{a|lk} - \frac{\Omega_{p|\varkappa\nu} y^\varkappa{}_{,l} y^\nu{}_{,k}}{L_{pr|}} l_{ar|} = 0 \qquad \text{pour chaque } a,$$

et si tout de $l-n$ vecteurs v^i de D s'annule, il suit de (1) que $l-m$ vecteurs w^μ s'annulent aussi. Donc :

La courbe parageodésique d'espace $\mathcal{V}_n$ parageodésique, plongé dans le sous-espace $\mathcal{V}_m$ d'espace riemannien $\mathcal{V}_l$, est aussi la courbe parageodésique quand on la considère comme la courbe de $\mathcal{V}_m$ de $\mathcal{V}_l$.

Ce théorème est la généralisation d'un théorème caractéristique des espaces totalement géodésiques ([2]).

(*) Séance du 7 mai 1956.

([1]) J. A. SCHOUTHEN, *Ricci calculus*, Springer-Verlag, Berlin, 1954, p. 276.

([2]) L. P. EISENHART, *Riemannian Geometry*, Princ. Univ. Press, 1949, p. 183.

ÉLASTICITÉ. — *L'énergie potentielle et l'élasticité du milieu cristallin.* Note de M. **JEAN LAVAL**, transmise par M. Charles Mauguin.

L'énergie potentielle d'un cristal ne se réduit pas à une somme de termes biatomiques. Elle comprend au moins des termes triatomiques non négligeables. Néanmoins, les forces de rappel qui s'exercent entre deux atomes restent égales et opposées. Et les lois de l'élasticité obtenues en faisant seulement état d'énergies potentielles biatomiques restent valables.

Je définis les positions moyennes des atomes par deux translations : $\mathbf{m}+\mathbf{j}$; $\mathbf{p}+\mathbf{k}$; ... ; $\mathbf{m}$, $\mathbf{p}$, ..., étant des translations du réseau cristallin, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$, ..., des vecteurs inscrits dans la maille.

Les théoriciens qui traitent de l'état solide supposent l'énergie potentielle d'un cristal réductible à une somme de termes biatomiques; chaque terme $\mathbf{w}_{j\ k}^{m-p}$, exprimant l'énergie potentielle mutuelle que deux atomes, en position $\mathbf{m}+\mathbf{j}$ et $\mathbf{p}+\mathbf{k}$, prennent l'un dans le champ de forces de l'autre. Souvent même, ils admettent que toute énergie $\mathbf{w}_{j\ k}^{m-p}$ est fonction uniquement de la distance $|\mathbf{m}+\mathbf{j}-\mathbf{p}-\mathbf{k}|$, donc que les forces de cohésion entre les atomes sont centrales.

Cela serait exact si les cristaux étaient formés d'atomes sphériques, doués d'une structure électronique rigide, donc générateurs d'un champ de forces

constant. Telle n'est pas la réalité. Dans le milieu cristallin, la densité électronique ne s'annule en aucun point, les atomes se pénètrent; et les électrons et les noyaux atomiques assemblés dans un même cristal agissent tous les uns sur les autres, car chacun est dans le champ de forces de tous. Aussi, de nouvelles études théoriques, (1), (2), (3) plus approfondies, ont révélé que l'énergie potentielle d'un cristal comprend des termes triatomiques $w_{j\ k\ l}^{m-p-q}$ (portant sur trois atomes en positions $\mathbf{m}+\mathbf{j}$, $\mathbf{p}+\mathbf{k}$, $\mathbf{q}+\mathbf{l}$). Mais ces nouvelles études ne sont pas encore exemptes d'approximations injustifiées. Il est à présumer que l'addition des termes triatomiques reste insuffisante pour tenir un compte exact de l'étroite solidarité entre les atomes constituant le milieu cristallin. Ces atomes ne se pénètrent pas uniquement deux à deux (seule pénétration dont on ait fait état jusqu'ici), ils se pénètrent par trois, par quatre, et probablement en nombre encore plus grand. J'entends par là que les fonctions d'onde d'électrons faiblement liés, appartenant à trois, à quatre atomes voisins, se recouvrent dans un même espace, de volume non négligeable, où elles conservent toutes des amplitudes sensibles. Cette pénétration multiple développe des énergies potentielles, d'interaction électrostatique, de corrélation électronique (dites encore d'échange), qui portent sur trois, sur quatre atomes, etc.

De même, l'énergie de Van der Waals renferme des composantes triatomiques, tétraatomiques, etc. dues à la polarisation électrique mutuelle des atomes, trois à trois, quatre à quatre, etc. Il convient donc d'exprimer l'énergie potentielle d'un cristal :

$$(1)\qquad \begin{cases} \mathcal{W} = \dfrac{1}{2!}\displaystyle\sum_{mp}\sum_{jk} w_{j\ k}^{m-p} + \dfrac{1}{3!}\sum_{mpq}\sum_{jkl} w_{j\ k\ l}^{m-p-q} + \dots \\ (\mathbf{m}+\mathbf{j} \neq \mathbf{p}+\mathbf{k};\ \mathbf{p}+\mathbf{k} \neq \mathbf{q}+\mathbf{l};\ \mathbf{q}+\mathbf{l} \neq \mathbf{m}+\mathbf{j};\dots). \end{cases}$$

La contribution des termes triatomiques s'élève, pour les cristaux ioniques (sel gemme, sylvine), jusqu'au dixième de l'énergie potentielle globale (3). Or, les cristaux ioniques sont ceux où les atomes restent le plus fortement individualisés. On peut donc affirmer que les énergies triatomiques ne sont jamais négligeables, et que les forces de cohésion entre les atomes du milieu cristallin ne sont jamais centrales, sinon fortuitement ou en raison d'une haute symétrie.

En 1951, j'ai développé une théorie de l'élasticité cristalline d'où est exclue l'hypothèse des forces centrales, mais où je fais uniquement état des énergies potentielles biatomiques ($w_{j\ k}^{m-p}$)(4). Je suis revenu depuis sur le même sujet, en prenant en compte l'énergie potentielle du milieu cristallin, telle qu'elle est définie par la formule précédente (1). J'ai obtenu les résultats suivants :

1° La force de rappel globale $\mathbf{F}_j^m$ appliquée sur un atome (en position $\mathbf{m}+\mathbf{j}$) reste décomposable en forces de rappel élémentaires dont chacune est exercée sur l'atome considéré par un seul autre atome

$$\mathbf{F}_j^m = \sum_{pk} \mathbf{f}_{j\ k}^{m-p} \qquad (\mathbf{p}+\mathbf{k} \neq \mathbf{m}+\mathbf{j});$$

la force $\mathbf{f}^{m-p}_{j\ k}$ étant celle que l'atome en position $\mathbf{p}+\mathbf{k}$ exerce sur l'atome en position $\mathbf{m}+\mathbf{j}$.

2° Toute force de rappel élémentaire $\mathbf{f}^{m-p}_{j\ k}$ est proportionnelle au déplacement relatif des deux atomes qui agissent l'un sur l'autre

$$f^{m-p}_{j\ k\,\alpha}=\sum_{\beta} C^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta}(u^{m\beta}_{j}-u^{p\beta}_{k}) \qquad (\alpha,\beta=1,2,3);$$

$\mathbf{u}^{m}_{j}$ étant un déplacement de l'atome en position $\mathbf{m}+\mathbf{j}$, $\mathbf{u}^{p}_{k}$ celui de l'atome en position $\mathbf{p}+\mathbf{k}$.

3° Chaque constante de rappel, $C^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta}$, s'exprime par une somme

$$C^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta}=C_{2}{}^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta}+C_{3}{}^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta}+\ldots;$$

le terme $C_{2}{}^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta}$ dérive d'une énergie potentielle biatomique $(w^{m-p}_{j\ k})$, le terme $C_{3}{}^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta}$ dérive d'énergies potentielles triatomiques, etc.

4° Le travail accompli contre les forces de rappel reste déterminé par les déplacements des atomes : $\mathbf{u}^{m}_{j}$, $\mathbf{u}^{p}_{k}$, ... ; il ne dépend nullement des chemins suivis pour effectuer ces déplacements. Et cette condition est seulement satisfaite par les égalités :

$$C_{n}{}^{m-p}_{j\ k\,\beta\alpha}=C_{n}{}^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta} \qquad (n=2,3,\ldots).$$

En conséquence, les constantes de rappel $C^{m-p}_{j\ k\,\alpha\beta}$ restent symétriques en α et β; et les forces de rappel $\mathbf{f}^{m-p}_{j\ k}$ et $\mathbf{f}^{p-m}_{k\ j}$ que deux atomes exercent l'un sur l'autre restent égales et opposées ($\mathbf{f}^{p-m}_{k\ j}=-\mathbf{f}^{m-p}_{j\ k}$).

5° Les constantes de rappel satisfont les relations :

$$\sum_{ajk} C^{a}_{jk\,\alpha\beta}(a^{\gamma}+j^{\gamma}-k^{\gamma})=0 \qquad (\mathbf{a}=\mathbf{m}-\mathbf{p};\ \alpha,\beta,\gamma=1,2,3).$$

D'où l'on déduit que les neuf composantes $t_{\beta\delta}(\beta,\delta=1,2,3)$ d'une déformation peuvent varier indépendamment l'une de l'autre, et ne sont donc pas assujetties à l'égalité, $t_{\delta\beta}=t_{\beta\delta}$, posée en élasticité classique.

Je retombe ainsi sur les conclusions de ma première étude ([4]). Je retrouve des coefficients d'élasticité de deux sortes. Les uns, $\mathcal{D}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, se rapportent à la dynamique des ondes élastiques; symétriques en α et β, en γ et δ, donc en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$, ils prennent pour un cristal triclinique 36 valeurs différentes. Les autres, $\mathcal{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, propres aux déformations statiques, conservent seulement la symétrie en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$, le nombre de leurs valeurs distinctes s'élève à 45 pour un cristal triclinique. Cette différenciation des coefficients d'élasticité est due exclusivement au fait que les forces de cohésion entre les atomes ne sont pas centrales.

Des expériences récentes ([5]) confirment mes conclusions ([4]) et révèlent, comme je l'avais prévu, que la théorie classique de l'élasticité cristalline ([6]), ([7]) est en

accord avec un champ de forces centrales. La théorie classique, il est vrai, ne retombe pas sur les relations de Cauchy. Mais cela ne prouve pas qu'elle exclut les forces de cohésion centrales. Les théoriciens de l'élasticité classique supposent le milieu cristallin homogène à toute échelle. Et, si l'on ne fait pas état de particules formant un réseau, on ne peut obtenir les relations de Cauchy, et, par conséquent, les rejeter.

(1) P. O. LÖWDIN, *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 35 A, 1948; n° 9, p. 1, n° 30, p. 1.
(2) A. HERPIN, *J. de Physique*, 14, 1953, p. 611.
(3) S. O. LUNDQVUIST, *Ark. för. Fys.*, 9, 1955, p. 435.
(4) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1947; 238, 1954, p. 1773; *L'état solide* (IXe *Conseil de Physique Solvay*), 1952, Stoops, Bruxelles, p. 273.
(5) Y. LE CORRE, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1903; *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 76, 1953, p. 464; 77, 1954, p. 1363; 78, 1955, p. 54.
(6) E. B. CHRISTOFFEL, *Annali di Matematica*, 8-2, 1877, p. 193.
(7) W. VOIGT, *Lehrbuch der Krystallphysik*, 1910, Teubner, Leipzig.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Au sujet de la prévision de la résistance à la compression des bétons.* Note (*) de Mlle **ÉDITH COUILLAUD** et M. **JEAN CHARTAGNAT**, présentée par M. Albert Caquot.

Recherche d'une formule permettant de calculer la résistance future d'un béton à partir d'essais à la compression à court terme.

L'étude entreprise a pour objet la recherche d'une formule empirique permettant la prévision de la résistance d'un béton à 90 jours d'âge, si l'on connaît ses caractéristiques et sa résistance à la compression à 7 jours d'âge par exemple.

Une telle formule a été obtenue avec du ciment Portland 250/315. Les résultats acquis ont été étendus à diverses variétés de ciment.

1° *Ciment Portland* 250/315 *de provenance algérienne.* — On sait que la loi de Féret s'exprime, avec les notations habituelles, par la relation

$$R = K\left(\frac{C}{C+E+V}\right)^2,$$

R, résistance à la compression; C, E et V, volumes réels du ciment, de l'eau et des vides K constante.

Avec M. Joisel, appelons *coefficient de qualité* du béton, le coefficient q défini par

$$q = \left(\frac{C}{C+E+V}\right)^2.$$

Il peut être facilement calculé pour chaque éprouvette fabriquée.

Nous avons constaté que le coefficient q est invariable lorsque le rapport

entre les masses d'agrégats (A) et de ciment (C') reste compris dans les limites suivantes :

$$2,5 \leqq \frac{A}{C'} \leqq 3,5.$$

Nous avons donc confectionné mécaniquement des éprouvettes avec des mortiers dont le rapport A/C' variait dans les limites indiquées (conditions de compacité identiques) et pour différents dosages d'eau (C'/E). Les conditions de compacité identiques ont pu être obtenues grâce à l'emploi du « malaxeur » et du « girateur » réalisés par l'un de nous ([1]).

De ces essais, nous avons déduit une loi générale de la variation de la résistance à la compression qui peut être traduite par la relation

$$(1) \qquad R = \left(\alpha \frac{A}{C'} + \beta\right)\left(\frac{C'}{E} - \gamma\right)$$

dans laquelle les coefficients α, β et γ sont variables dans le temps.

Cette loi étant d'une application difficile sur un chantier, nous avons établi une loi beaucoup plus simple donnant, à partir de résultats à la compression à 7 jours, la résistance d'un mortier à 90 jours, à moins de 6 % près.

La formule (1) peut s'écrire

$$R = Q\left(\frac{C'}{E} - \gamma\right),$$

en posant

$$Q = \alpha \frac{A}{C'} + \beta.$$

Nous avons constaté :

a. que le coefficient γ_{90} à 90 jours était une constante du ciment, alors que le coefficient γ_7 variait avec les séries d'essais;

b. que le coefficient Q_{90} à 90 jours était égal au coefficient Q_7 à 7 jours majoré de 100 pour un rapport $A/C' = 3,00$.

Pour avoir la résistance à la compression du mortier à 90 jours, il suffit donc de déterminer le coefficient Q_7 et d'appliquer la formule

$$(2) \qquad R_{90} = (Q_7 + 100)\left(\frac{C'}{E} - \gamma_{90}\right).$$

2° *Autres variétés de ciment.* — La formule proposée (2) a été appliquée à diverses variétés de ciment :

Ciments de provenances métropolitaines;

Ciments de haut fourneau (CHF);

Ciments de laitier (CLK);

Ciment fondu.

Nous en avons tiré les conclusions suivantes :

a. Le coefficient γ_{90} à 90 jours paraît constituer une propriété spécifique d'un ciment.

b. Tous les ciments étudiés suivent la règle énoncée, sauf un Portland CPB qui fait l'objet de nouvelles recherches et pour lequel la formule approchée (2) subit une modification.

Des travaux sont en cours en vue de l'extension de la formule au cas des micro-bétons et des bétons.

(*) Séance du 14 mai 1956.
(1) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 985.

ASTROPHYSIQUE. — *Calcul des raies d'absorption dans les spectres stellaires.* Note (*) de M. **Henri van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

La méthode des fonctions de saturation est généralisée dans le cas solaire et dans les cas stellaires en tenant compte de la variation du facteur d'amortissement avec la profondeur optique.

Plusieurs auteurs (1), (2) ont souligné l'importance de la variation du facteur d'amortissement avec la profondeur optique et ont conclu à la nécessité de revenir au calcul des largeurs équivalentes par quadrature numérique du profil calculé.

Si dans la définition que donne Pecker (3) de la fonction de saturation, il n'est pas tenu compte de cette variation de a avec τ, nous nous proposons de montrer qu'il est possible d'en tenir compte et de généraliser la méthode de la fonction de saturation.

Si l'on pose $K_\nu/K = b(\tau)\,k_0(\tau)\,H(av)$ avec les notations habituelles, il n'est pas tenu compte des variations de $a(\tau)$ et $v(\tau)$ lorsqu'on écrit avec Pecker

$$\frac{1}{\mu}\int_0^\tau \frac{K_\nu}{K}\,d\tau = \frac{1}{\mu}\int_0^\tau b(\tau)\,k_0(\tau)\,H(av)\,d\tau = \frac{1}{\mu}H(av)\int_0^\tau b(\tau)\,k_0(\tau)\,d\tau = H(av)\,x.$$

Or c'est précisément ces approximations qui permettent d'écrire

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-\frac{1}{\mu}\int_0^\tau \frac{K_\nu}{K}d\tau}\,H(av)\,dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-xH(av)}\,H(av)\,dv = \varphi(xa).$$

Nous reprendrons ultérieurement la discussion déjà entamée par Pecker (3) de l'approximation faite en négligeant la variation $v(\tau)$ — l'erreur faite ainsi est tout à fait négligeable — et nous ne nous occuperons que de la variation du facteur d'amortissement.

Posons

$$H(av) = e^{-v^2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,a(\tau)\,P(v).$$

Si nous définissons un $\overline{a}$ moyen de la manière suivante :

$$\overline{a}(\tau)=\frac{\int_0^\tau b(\tau)\,k_0(\tau)\,a(\tau)\,d\tau}{\int_0^\tau b(\tau)\,k_0(\tau)\,d\tau},$$

$$\frac{1}{\mu}\int_0^\tau \frac{K_\nu}{K}\,d\tau=\frac{1}{\mu}\int_0^\tau b(\tau)\,k_0(\tau)\,H(a\nu)\,d\tau=H(\overline{a}\nu)\frac{1}{\mu}\int_0^\tau b(\tau)\,k_0(\tau)\,d\tau=H(\overline{a}\nu)\,x,$$

ce qui nous permet d'écrire

$$\Phi=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-\frac{1}{\mu}\int_0^\tau \frac{K_\nu}{K}d\tau}\,H(a\nu)\,d\nu=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-xH(\overline{a}\nu)}\,H(a\nu)\,d\nu.$$

Mais

$$H(a\nu)=e^{-\nu^2}+\frac{2}{\sqrt{\pi}}a(\tau)\,P(\nu)=e^{-\nu^2}+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\overline{a}(\tau)\,P(\nu)+\frac{2}{\sqrt{\pi}}[a(\tau)-\overline{a}(\tau)]\,P(\nu),$$

soit

$$H(a\nu)=H(\overline{a}\nu)+\frac{2}{\sqrt{\pi}}[a-\overline{a}]\,P(\nu).$$

D'où

$$\Phi=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-xH(\overline{a}\nu)}\,H(\overline{a}\nu)\,d\nu+\frac{2}{\sqrt{\pi}}[a-\overline{a}]\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-xH(\overline{a}\nu)}\,P(\nu)\,d\nu$$

que nous écrirons sous la forme

$$\Phi=\varphi(x\overline{a})+\frac{2}{\sqrt{\pi}}(a-\overline{a})\,\chi(x\overline{a});$$

en définissant

$$\chi(xa)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-xH(a\nu)}\,P(\nu)\,d\nu.$$

La fonction $\chi(x\overline{a})$ est aussi aisément calculable que la fonction de saturation calculée par Pecker $\varphi(xa)$, à partir des tables de Hjerting.

Elle permet de tenir compte de la variation de $a(\tau)$ et de corriger une erreur qui peut dépasser 10 % dans le cas où l'amortissement est provoqué principalement par les chocs.

Il est donc nécessaire de tenir compte de cette variation de $a(\tau)$ dans certains cas et d'utiliser pour un calcul rigoureux d'une largeur équivalente en un point du disque, la formule

$$w=\frac{\pi e^2}{mc^2}\lambda^2 f\int_0^\infty g(\tau\mu)\,b(\tau)\left[\varphi(x\overline{a})+\frac{2}{\sqrt{\pi}}[a-\overline{a}]\,\chi(x\overline{a})\right]d\tau.$$

Des tables de la fonction $\chi(xa)$ seront publiées ultérieurement et pourront servir pour le calcul de n'importe quelle raie, pour n'importe quel modèle.

On généralisera sans peine ce qui vient d'être dit au calcul des raies stellaires,

de la même façon que nous l'avons fait pour la fonction φ. On se référera à l'article précédent ([4]) pour le détail du calcul.

Dans les cas stellaires

$$W = \frac{\pi e^2}{mc^2}\lambda^2 f \int_0^\infty b(\tau)[G\Phi]\,d\tau.$$

Nous obtiendrons

$$[G\Phi] = \frac{1}{\int_0^\infty B(\tau)K_2(\tau)\,d\tau}\int_\tau^\infty [B(\tau') - B(\tau)]$$
$$\times\left[\int_0^1 e^{-\frac{\tau'}{\mu}}\frac{1}{\mu}\left[\varphi(x\bar{a}) + \frac{2}{\sqrt{\pi}}[a-\bar{a}]\chi(x\bar{a})\right]d\mu\right]d\tau'.$$

Soit en posant

$$\varphi'(x^+\bar{a}\tau') = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty H(\bar{a}v)\,K_1[x^+H(\bar{a}v) + \tau']\,dv,$$

$$\chi'(x^+\bar{a}\tau') = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty P\ (v)\ K_1[x^+H(\bar{a}v) + \tau']\,dv,$$

$$[G\Phi] = \frac{1}{\int_0^\infty B(\tau)K_2(\tau)\,d\tau}\int_\tau^\infty [B(\tau') - B(\tau)]\left[\varphi'(x^+\bar{a}\tau') + \frac{2}{\sqrt{\pi}}(a-\bar{a})\chi'(x^+\bar{a}\tau')\right]d\tau.$$

La tabulation des fonctions φ' et χ' permettra le calcul de toute raie stellaire en tenant compte des variations du facteur d'amortissement avec la profondeur optique.

(*) Séance du 7 mai 1956.
([1]) Unsöld, *Physik der Sternatmospharen*, 1955, p. 423.
([2]) Weidemann, *Z. Astr.*, 36, 1955.
([3]) *Ann. Astroph.*, 14, 1951. *Thèse*, chap. IV.
([4]) H. van Regemorter, *Comptes rendus*, 262, 1956, p. 2302.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Considérations sur l'histographie des fonctions, notamment dans l'inversion du produit de composition.* Note (*) de M. Max Tournarie, présentée par M. Francis Perrin.

L'histographie est considérée comme une opération linéaire dont les effets sont analysables d'une manière précise. On peut déterminer, dans les procédés de calcul, le pouvoir séparateur maximum τ compatible avec un bruit de fond acceptable.

On peut considérer un histogramme comme une distribution de masses également espacées formant un réseau $h_f(x)$ de mesures de Dirac $\delta(x)$ de poids h_{fk} différents, choisis de telle façon qu'en composant $h_f(x)$ avec une fonction d'interpolation $g_h(x)$ on obtienne sensiblement la fonction $f(x)$ que l'on veut représenter. Soient :

t, u, des variables ayant la dimension des abscisses;
τ, l'intervalle d'interpolation ayant la même dimension;
x, y, des variables sans dimensions telles que $\tau x = t$.

On aura

$$h_f(x) \equiv \sum_k h_{fk}\,\delta(x-k);$$

$$f(t) \cong \int_{-\infty}^{\infty} h_f\left(\frac{t}{\tau}-x\right) g_h(x)\,dx$$
$$\equiv \sum_k h_{fk} \int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{t}{\tau}-k-x\right) g_h(x)\,dx \equiv \sum_k h_{fk}\, g_h\left(\frac{t}{\tau}-k\right).$$

1° Choix des h_{fk}. — Choisissons les h_{fk} de façon à rendre minimum l'écart quadratique ε défini par

$$\varepsilon \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \left[f(\tau x) - \sum_k h_{fk}\, g_h(x-k)\right]^2 dx.$$

Ceci revient à résoudre $\partial\varepsilon/\partial h_{fk} = 0$ par rapport aux h_{fk}.

Adjoignons à la série des $g_h(x-k)$ une autre série $g_i(x-k)$ biorthonormale avec elle.

Le système $\partial\varepsilon/\partial h_{fk} = 0$ a pour solution

$$\boxed{h_{fk} = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau x)\, g_i(k-x)\,dx.}$$

Ce procédé, qui remplace une courbe qui peut être irrégulière par une courbe lisse, a l'avantage d'être reproductible, indépendant de l'expérimentateur, d'effet calculable; c'est une opération de régularisation qui permet d'atténuer le bruit de fond. La distorsion $D = \varepsilon / \int f^2\,dx$ est alors

$$D = 1 - \frac{\Sigma h_{fk}\, i_{fk}}{\int_{-\infty}^{\infty} f^2(\tau x)\,dx}, \qquad \text{avec} \quad i_{fk} = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau x)\, g_h(k-x)\,dx.$$

2° Choix de g_h. — Ce choix (qui détermine celui de τ) dépend des opérations que l'on veut faire sur la fonction, des informations qu'on possède sur elle et de la nature du bruit de fond.

Nous allons traiter le cas d'une fonction $f(\tau x)$ positive, à support borné de $-\theta$ à θ passant à travers un système physique [de réponse impulsionnelle $a(\tau x)$], au signal $r(\tau x)$ de sortie duquel se superpose un bruit de fond quantique $s(\tau x)$ (effet de grêle). On cherche le système $b(\tau x)$ qui donnera, en agissant sur $r+s$, une réponse $c(\tau x)$ aussi proche que possible de $f(\tau x)$.

On a $c = b\star(r+s) = (a\star b\star f) + (b\star s)$.

Nous allons minimiser $\varepsilon(b)$ défini par

$$\varepsilon(b) = \int_{-\Theta}^{\Theta}(f-c)^2\,dx = \int_{-\Theta}^{\Theta}[f-(s+a\star f)\star b]^2\,dx = \int_{-\infty}^{\infty}[f-(s+a\star f)\star b]^2\,q_x dx;$$

$$q_x = 0 \quad \text{pour } \tau x < -\Theta, \qquad = 1 \quad \text{pour } -\Theta < \tau x < \Theta, \qquad = 0 \quad \text{pour } \Theta < \tau x.$$

Soit $\partial\star/\partial b$ l'opérateur différentiel de l'espace de Hilbert équivalent à un vecteur de dérivation. On doit avoir

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial\star}{\partial b}\varepsilon(b) = \int_{-\infty}^{\infty}[s+a\star f][f-(s+a\star f)\star b]\,q_x dx$$
$$= \lim_{\nu\to 0}\{(S+AF)\star[F-(S+AF)B]\star Q\} = 0$$

(les majuscules désignant les transformées de Fourier des minuscules). D'où $AB = (R^*R + R^*S)/(R^*R + 2R^*S + S^*S) = G$ qui est la solution de l'équation de Wiener-Hopf ([1]), dans le cas d'un filtre mathématique pouvant s'étendre avant l'origine des abscisses.

Si l'on avait négligé le bruit de fond, on aurait obtenu $AB = 1$ qui est à la base de la méthode de Stokes ([2]).

La considération de quelques cas particuliers (représentation de raies spectrales) montre que

$$G_h(z) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi jxz}\prod_{n=0}^{\infty}\frac{\sin\lambda^n\pi x}{\lambda^n\pi x}\,dx \qquad \left(\text{d'où } \boxed{g_h(x) = \prod_{n=0}^{\infty}\frac{\sin\lambda^n\pi x}{\lambda^n\pi x}}\right)$$

donne d'excellents résultats d'interpolation.

3° Choix de l'intervalle τ d'histographie. — En ajustant $A(\nu)B(\nu)$ et $G_h(z)$ en abscisses et en remarquant que $\tau x = t$ entraîne $z = \nu\tau$, on obtient

$$\boxed{\tau = \frac{2\pi\zeta}{\operatorname{Log} Q}} \qquad (\zeta,\ \text{demi-largeur de la raie à mi-hauteur}),$$

$$Q = \frac{I^2}{q(I+i)}, \qquad I = \int_{-\Theta}^{\Theta} r(t)\,dt, \qquad i = \int_{-\Theta}^{\Theta} s(t)\,dt$$

q, quantum du phénomène mesuré.

4° Choix de l'amortissement λ. — En ajustant λ, pour que dans la zone de coupure ($z = 1/2$) les tangentes soient égales, on obtient : $\lambda = (4\operatorname{Log} Q)^{-1} < 2^{-1}$.

5° Propriétés de l'histogramme. — *a. Opérations d'intégration* (n entier). — Comme les dérivées successives de la fonction proposée sont nulles au voisinage de l'origine, on peut écrire

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n g_h(x)\,dx = \delta_{0n}, \qquad \text{ce qui entraîne} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} t^n f(t)\,dt \cong \tau^{n+1}\sum_{k=-\infty}^{\infty} k^n h_{fk}.$$

b. Les opérations de dérivation se traduisent par

$$\frac{d^n}{dt^n}f(t) \cong \tau^{1-n}\sum_{k=-\infty}^{\infty} h_{fk}\frac{d^n}{dx^n}g_h(x-k).$$

c. Les polynomes sont

$$x^n \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} k^n g_h(x-k).$$

d. Pour la *transformée de Fourier*, on a

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi j\nu t} f(t)\, dt \cong \tau\, G_h(\nu\tau) \sum_{k=-\infty}^{\infty} h_{fk} e^{-2\pi j\nu\tau k} = G_h H_f.$$

La série H_f peut être évaluée au moyen de la méthode des bandes de Beevers-Lipson (³).

e. Inversion du produit de composition. — Soit à résoudre $a \star c = r + s$. Les transformées de Fourier s'écriront

$$H_a H_c G_h^2 = (H_r + H_s) G_h$$

dont la solution est

$$C = G_h \frac{R+S}{A} = G_h \frac{H_r + H_s}{H_a}.$$

Donc $h_c \star h_a = h_r + h_s$ ou $\sum_k h_{ck} h_{a(l-k)} = h_{rl} + h_{sl}$ qui est une équation matricielle dont la résolution a déjà été étudiée par l'auteur (⁴). La solution est

$$c(t) = g_h \star h_c \equiv \sum_k h_{ck} g_h\left(\frac{t}{\tau} - k\right).$$

Remarque. — La fonction $G_h(z)$ est à support borné de -1 à 1. Toutes ses dérivées sont nulles dans un voisinage autour de l'origine. Son rôle est de couper les informations dans le domaine où elles ne sont plus significatives. Généralisée à trois dimensions, elle est susceptible de rendre des services dans les études de structures par rayons X, électrons ou neutrons, car le phénomène de Gibbs est très atténué.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(¹) *Acta Math.*, 55, 1930, p. 118 et suiv.

(²) *Proc. Phys. Soc.*, 61, 1948, p. 382.

(³) *Proc. Phys. Soc.*, (*London*), 48, 1936, p. 772.

(⁴) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1923.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude dilatométrique de la transformation polymorphique du sulfate de potassium sur un cristal unique.* Note (*) de MM. **Maurice Bernard** et **Jean Jaffray**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les mesures dilatométriques effectuées sur un cristal unique de sulfate de potassium, suivant les axes cristallographiques, apportent des précisions sur la transformation polymorphique de 586°C et montrent la grande anisotropie du phénomène.

1. Nous avons indiqué dans une Note précédente (¹) que la variation

relative isotherme $\Delta V/V_0$ du volume des cristaux de sulfate de potassium anhydre à 586° C, mesurée sur des barreaux isotropes par compensation, obtenus par agglomération de microcristaux, est positive par températures croissantes et comprise entre 20 et 24 ‰.

Des cristaux uniques de sulfate de potassium ont pu être préparés en suivant, en premier lieu, la méthode par voie humide de Krüger et Finke modifiée par Valeton ([2]), mais ces cristaux sont inutilisables pour l'étude de la transformation de 586° C, car ils se brisent entre 300 et 310° C. Il est probable que cette méthode donne des cristaux contenant de l'eau d'interposition dont la pression de vapeur, voisine de 100 kg/cm² à 300-310° C, désagrège le cristal.

2. On a donc été conduit à préparer un cristal unique par fusion et refroidissement lent suivant la méthode de Lazarus et Chipman ([3]); la cristallisation s'effectue dans des tubes de silice, le refroidissement étant de l'ordre de 8° à l'heure entre 1100 et 1000° C.

La taille du cristal unique en barreaux parallèles aux axes cristallographiques a été facilitée par le fait que les plans de clivage sont respectivement perpendiculaires à Oy et à Oz ([4]) et que Oz est bissectrice de l'angle aigu des axes optiques ([5]).

L'examen de la figure d'interférences en lumière dite convergente a donc permis de trouver Oz et l'on a d'ailleurs vérifié sur une lame perpendiculaire à Oz la valeur classique de la biréfringence $n_m - n_p$ du cristal pour la lumière jaune du sodium.

3. La dilatométrie de barreaux suivant les trois axes cristallographiques a permis de montrer :

a. que la dilatation totale relative entre 0 et 585° C n'est pas la même dans les trois directions :

	Ox(n_m).	Oy(n_p).	Oz(n_g).
$10^3 \dfrac{\Delta l}{l_0}$	$+23 \pm 1$	$+52 \pm 2$	$+23 \pm 1$

b. que la variation isotherme relative de longueur à 586° C n'a pas un signe constant :

	Ox.	Oy.	Oz.
$10^3 \dfrac{\Delta l}{l_0}$	$+1,16 \pm 0,06$	$+23,8 \pm 0,2$	$-0,67 \pm 0,03$

Les résultats restent très voisins, qu'on opère par températures croissantes ou décroissantes. Ces derniers résultats conduisent à une valeur de $\Delta V/V_0 = 24,3$ ‰ en bon accord avec les valeurs trouvées sur les barreaux microcristallins isotropes.

En résumé, la transformation polymorphique des cristaux de sulfate de potassium à 586° C est caractérisée par une forte anisotropie. Cette

transformation est encore remarquable parce que la température à laquelle elle intervient reste pratiquement la même au chauffage et au refroidissement et aussi parce qu'elle est paramorphique malgré la notable discontinuité de volume : on a pu, en effet, faire traverser à un monocristal une quarantaine de fois la température de 586° C, dans les deux sens, sans qu'il cesse d'être transparent et sans qu'il se brise.

Au point de vue structural, la transformation étudiée ici ne consiste sans doute pas seulement, comme on l'a affirmé, en un passage progressif et continu d'une symétrie pseudo-hexagonale (à basse température) à une symétrie hexagonale à température élevée, mais en raison de la discontinuité de volume, il doit y avoir un remaniement notable de la structure qu'il est actuellement difficile de préciser, faute de données suffisantes (6).

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) M. Bernard et J. Jaffray, *Comptes rendus*, 240, 1954, p. 1078.

(2) Valeton d'après Buckley, *Crystal Growth*, New-York, 1951.

(3) *Rev. Sc. Inst.*, 22, 1951, p. 211.

(4) Porter et Spiller, *The Barker index of crystals*, 1, Part 2, Cambridge.

(5) de Senarmont, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, 33, 1851, p. 411.

(6) Bredig, *J. Phys. Chem.*, 46, 1942, p. 747.

THERMODYNAMIQUE. — *Progression de la solidification des lingots ayant la forme de parallélépipède rectangle ou diverses autres formes.* Note (*) de M. **Pierre Vallet**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous allons adapter les hypothèses proposées dans deux Notes récentes (1), (2) à quelques nouveaux cas.

1. Parallélélipède rectangle. — Nous supposerons que le métal est coulé dans un moule dont la cavité est un parallélépipède rectangle de dimensions $2a$, $2b$ et $2c$. Nous admettrons que l'épaisseur du moule (mesurée normalement aux faces de la cavité) est uniforme et que la face externe est baignée par un milieu à température uniforme. Nous admettrons que l'épaisseur x de métal solidifié à l'instant t est uniforme.

On peut alors montrer facilement que le rapport du volume v de métal solidifié à l'instant t au volume V solidifié à l'instant T où la solidification se termine, est

$$\frac{v}{V} = 1 - \left(1 - \frac{x}{a}\right)\left(1 - \frac{x}{b}\right)\left(1 - \frac{x}{c}\right). \tag{1}$$

Admettons comme nous l'avons fait précédemment (1), (2) que v est proportionnel à $\sqrt{t}$, il vient

$$\frac{v}{V} = \sqrt{\frac{t}{T}}. \tag{2}$$

En éliminant v/V entre les équations (1) et (2), on a

$$(3)\qquad 1-\left(1-\frac{x}{a}\right)\left(1-\frac{x}{b}\right)\left(1-\frac{x}{c}\right)=\sqrt{\frac{t}{T}}.$$

Dans le cas où x est suffisamment faible par rapport aux trois longueurs a, b, c, on peut écrire en première approximation :

$$(4)\qquad x\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}+\frac{1}{c}\right)=\sqrt{\frac{t}{T}}$$

et l'on retrouve la loi de Lightfoot ([3]) c'est-à-dire la proportionnalité de x à $\sqrt{t}$, au début du phénomène.

Si a est la plus petite des trois longueurs a, b et c, la solidification est terminée ($t=T$) dès que $x=a$; le volume demeuré liquide en fin de solidification, se réduirait selon ce mécanisme, à une plaque infiniment mince, parallèle aux plus grandes faces de la cavité du moule, de même centre que celle-ci et de dimensions $2(b-a)$ et $2(c-a)$.

Comme dans les exemples que nous avons traités antérieurement ([1]), ([2]), l'équation (2) n'est pas tout à fait exacte et l'on obtient une meilleure approximation, en la remplaçant par la suivante :

$$(5)\qquad \frac{v}{V}=e^{\alpha(1-\tau^2)}\sqrt{\tau}$$

dans laquelle τ désigne le rapport t/T. L'équation (3) devient

$$(6)\qquad 1-\left(1-\frac{x}{a}\right)\left(1-\frac{x}{b}\right)\left(1-\frac{x}{c}\right)=e^{\alpha(1-\tau^2)}\sqrt{\tau}.$$

Vérification expérimentale. — Nous avons utilisé les résultats de Briggs et Gezelius ([4]) relatifs à trois lingots d'acier coulés dans des moules en sable. L'une des dimensions est commune aux trois lingots : 203,2 mm. Le lingot I est à section carrée de 92,1 mm de côté. Les deux autres ont une section rectangulaire : de $57{,}1\times158{,}7$ mm pour le lingot II et de $35{,}3\times258{,}0$ mm pour le lingot III.

On trouvera dans le tableau, pour différentes valeurs de t/T, les valeurs de x que donne l'expérience et celles qu'on peut calculer à l'aide de l'équation (3) ou de l'équation (6). T a été déterminé graphiquement comme nous l'avons déjà indiqué ([2]). On a trouvé 4,5, 3,2 et 1,52 mm respectivement, pour ces trois lingots. De même, e^{α} a été trouvé égal à 1,20, 1,12 et 1,14 respectivement.

On voit que l'approximation obtenue à l'aide de l'équation (3) est déjà assez satisfaisante mais que celle que fournit l'équation (6) est meilleure.

Valeurs de x en fonction de $\frac{t}{T}$.

$\frac{t}{T}$.	x mesuré pour le lingot I.	II.	III.	x calculé par l'équation (3).	(6).
0,019	3,3	–	–	2,7	3,1
0,026	–	3,6	–	2,9	3,3
0,055	–	–	3,8	3,3	3,8
0,111	8,9	–	–	7,0	8,0
0,156	–	9,6	–	7,8	8,9
0,222	12,4	–	–	10,6	12,2
0,312	–	13,5	–	11,8	13,5
0,329	–	–	10,4	8,8	10,1
0,444	19,3	–	–	16,8	19,4
0,469	–	16,3	–	15,4	17,4
0,493	–	–	12,7	11,2	12,6
0,625	–	20,8	–	19,0	21,0
0,658	–	–	14,5	13,4	14,9
0,667	26,4	–	–	23,6	26,4
0,889	35,6	–	–	33,1	35,2

2. Lingots a section carrée ou circulaire. — Si $a=b$, les deux premières parenthèses des équations (1), (3) et (6) sont égales. On peut facilement voir que ces nouvelles équations s'appliquent encore si le lingot est un cylindre circulaire droit de rayon a et de hauteur $2c$.

Dans le cas où $a<c$, en fin de solidification, le volume de métal demeuré liquide est un prisme ou un cylindre infiniment étroit coaxial et concentrique au lingot, de hauteur $2(c-a)$. Dans l'hypothèse contraire, $a>c$, ce serait une plaque carrée ou circulaire, de côté ou de diamètre $2(a-c)$, parallèle aux bases et à mi-hauteur.

3. La section du lingot est un polygone régulier. — On peut aisément montrer que la loi du phénomène est la même que dans le cas précédent (où $a=b$) : a représente alors l'apothème du polygone régulier formé par le contour interne de la lingotière dont la hauteur est $2c$.

Ici encore, selon que a est inférieur ou supérieur à c, le volume final demeuré liquide est, soit un prisme infiniment étroit, soit une plaque polygonale infiniment mince, de même axe et de même centre que le lingot, de hauteur $2(c-a)$ ou d'apothème $a-c$.

4. *L'une des bases est isolante.* — Si $2c$ représente la distance des bases du lingot dont l'une n'est pas conductrice, il suffit de remplacer le rapport x/c figurant dans les équations (1), (3) et (6) par le rapport $x/2c$, pour les adapter à cette hypothèse. Bien entendu, dans les équations ainsi obtenues, on fera $a=b$ si la section du lingot est un carré, un cercle ou un polygone régulier.

5. *Les deux bases sont isolantes.* — Si $2c$ est la distance de ces bases non conductrices, il suffit de supprimer la parenthèse contenant $1-x/c$ dans

les équations (1), (3) et (6) : le phénomène est identique dans tout plan parallèle aux bases au même instant.

Dans le cas particulier où $a=b$, on retrouve les équations de notre première Note (1).

Ces idées dont l'importance pratique est évidente, seront développées dans un autre recueil.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) P. VALLET, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2305.

(2) P. VALLET, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2448.

(3) *J. Iron Steel Inst.*, 119, 1929, p. 364.

(4) *Trans. Amer. Found. Assoc.*, 43, 1935, p. 274.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'analogie de fonctionnement des sources d'ions et des sondes en haute fréquence*. Note de MM. **François Bertein** et **Alexandre Pozwolski**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une décharge électrique en haute fréquence est entretenue à l'intérieur d'un tube de pyrex renfermant un gaz sous basse pression. Ce tube est fermé à sa partie inférieure par un diaphragme métallique plan en argent perforé d'un petit trou de diamètre au plus égal à 1 mm. Les ions et électrons diffusant par ce trou sont recueillis dans une petite cage de Faraday F.

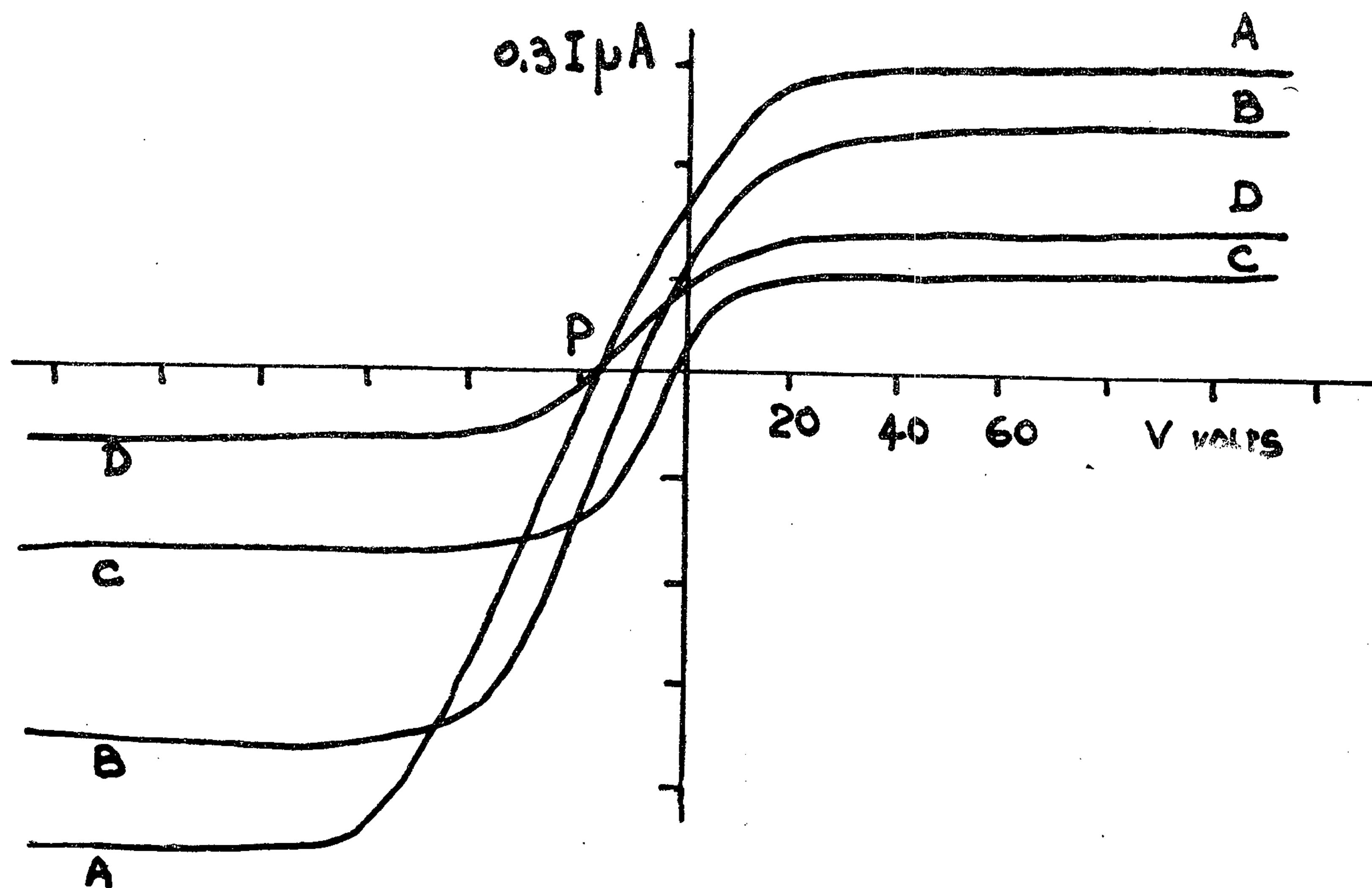


Fig 1.

Le courant recueilli dépend à la fois de la pression dans le tube à décharge et de la différence de potentiel V entre le diaphragme et F. L'allure des courbes $I = f(V)$ est représentée par les trois courbes A, B, C de la figure 1 tracées respectivement pour l'air à des pressions de 10, 20 et 60 μ de Hg. En opérant avec un trou plus petit on a obtenu la courbe D tracée à la même pression que la courbe A. Pour une certaine valeur V_0 de V (point P) les nombres de porteurs de charge des deux signes qui traversent la surface du trou sont égaux, le courant mesuré est nul. On a constaté que le potentiel V_0 était sensiblement indépendant des dimensions du trou. Ce potentiel V_0 correspond au « potentiel flottant » des caractéristiques de sonde auxquelles ces courbes sont très analogues. Cette analogie se manifeste en particulier par l'existence de deux paliers correspondant à des saturations.

On observe ici que les rapports des ordonnées de ces paliers dépendent des dimensions du trou et de l'état de la surface métallique. Cet effet a été mentionné dans le cas des sondes par G. Wehner et G. Medicus [1]. Ainsi, en opérant dans l'argon à la pression de 60 μ, on a obtenu les courbes A et B de la figure 2 suivant que le diaphragme était oxydé ou non. Cette

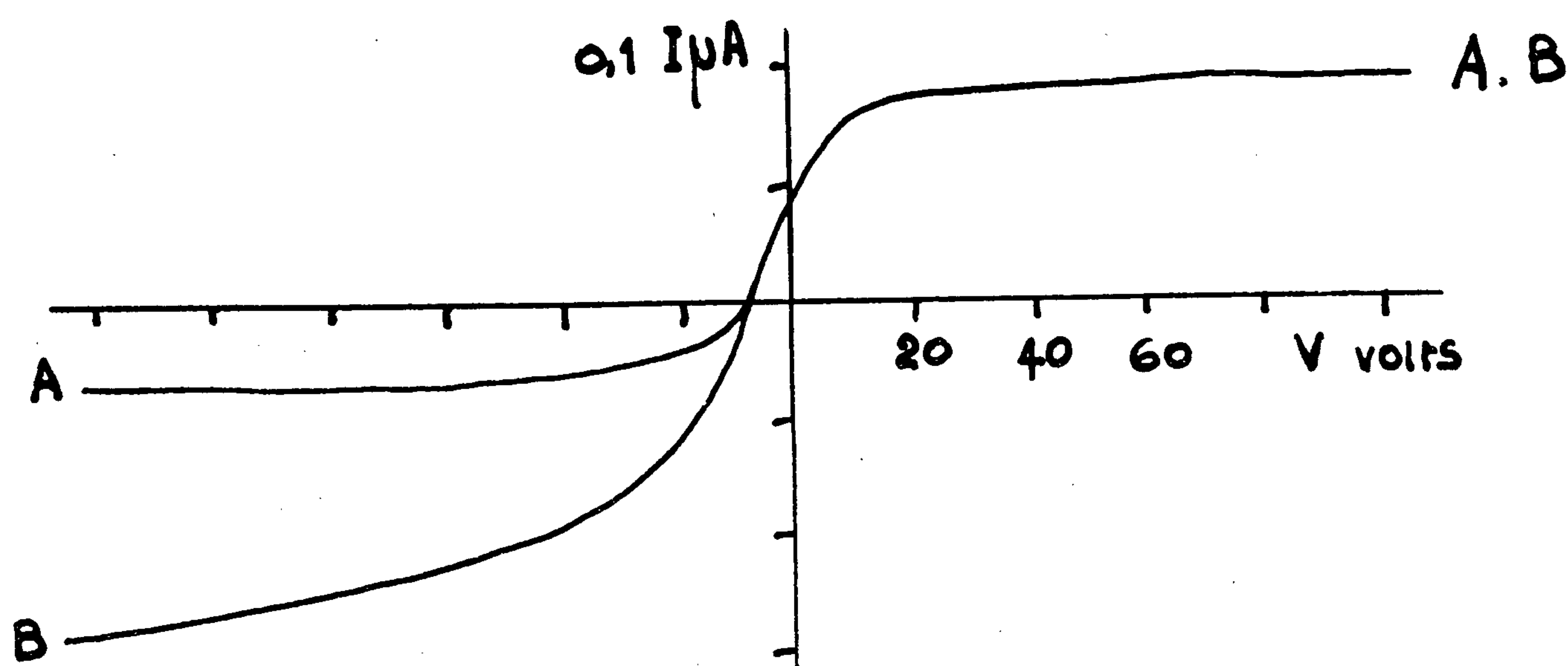


Fig. 2.

différence s'explique par la formation de couches isolantes chargées négativement et résultant du dépôt d'impuretés ou d'une oxydation superficielle. La couche d'oxyde formée exerce un effet redresseur marqué en gênant le passage des électrons et cet effet s'atténue lorsqu'on opère avec un trou plus gros (courbes A, B, C de la figure 1).

L'analogie des résultats obtenus avec ceux fournis par les caractéristiques de sonde s'explique aisément si l'on remarque que le courant recueilli dans le cylindre de Faraday est le même que celui que l'on recueillerait

en plaçant en un point du trou une petite sonde portée à un potentiel égal à celui de la surface équipotentielle passant par ce point.

([1]) *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 1028.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un effet thermoélectrique présenté par de l'oxyde cuivrique en poudre.* Note de MM. **Marcel Perrot, Georges Peri, Jean Robert, Jean Tortosa** et **André Sauze**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les expériences que nous décrivons dans cette Note font suite aux recherches que nous avons entreprises sur les effets thermoélectriques présentés par certaines poudres d'oxydes métalliques, comprimées entre deux électrodes identiques.

Nous avions indiqué dans nos précédentes publications ([1]), ([2]), ([3]), que si l'oxyde métallique est employé sec une différence de température entre les deux électrodes entraîne la création d'une force électromotrice telle que l'électrode la plus chaude est le plus souvent positive. Il en est ainsi par exemple pour les oxydes de zinc, aluminium, manganèse, magnésium, étain, plomb, fer, comprimés entre deux électrodes de même nature que le métal de l'oxyde étudié.

Nous avons, par contre, constaté que la polarité inverse se produit dans le cas de NiO, Cu_2O, CuO.

Nous allons donner quelques résultats expérimentaux concernant les effets thermoélectriques obtenus dans le cas de l'élément $Cu/CuO/Cu$ pour un domaine de température n'excédant pas 600° C à la source chaude, et diverses épaisseurs de poudre.

La poudre d'oxyde ([4]) est comprimée entre les faces planes et parallèles de deux petits cylindres de cuivre de 1 cm² de section. L'élément ainsi formé est placé dans un dispositif représenté à la figure 1 ; une presse P le comprime sous une pression déterminée, entre un bloc de chauffage B, et un bloc de refroidissement à circulation d'eau, A. On détermine la température des électrodes au moyen de thermocouples cuivre-constantan C et D.

On observe par ailleurs, sur un millivoltmètre à grande résistance interne la force électromotrice E fournie par l'élément dont les électrodes sont portées à des températures différentes θ_C et θ_F ($\theta_C > \theta_F$).

Dans une expérience préliminaire, nous avons porté l'ensemble de l'élément à une même température et tracé la courbe donnant la résistance de cet élément lorsqu'on fait croître la température. La figure 2 représente cette variation pour un de nos éléments dans lequel l'épaisseur d'oxyde est de 0,13 mm. Elle montre que la résistance de l'élément varie beaucoup avec la température; cette résistance devient très faible et pratiquement constante dans le domaine D,

atteint par le maximum de la valeur moyenne $(\theta_C + \theta_F)/2$ au cours de la plupart de nos expériences.

La résistance de l'élément est déterminée simultanément, d'une part en courant alternatif au moyen d'un pont de mesure, et d'autre part en utilisant le courant continu fourni par l'élément.

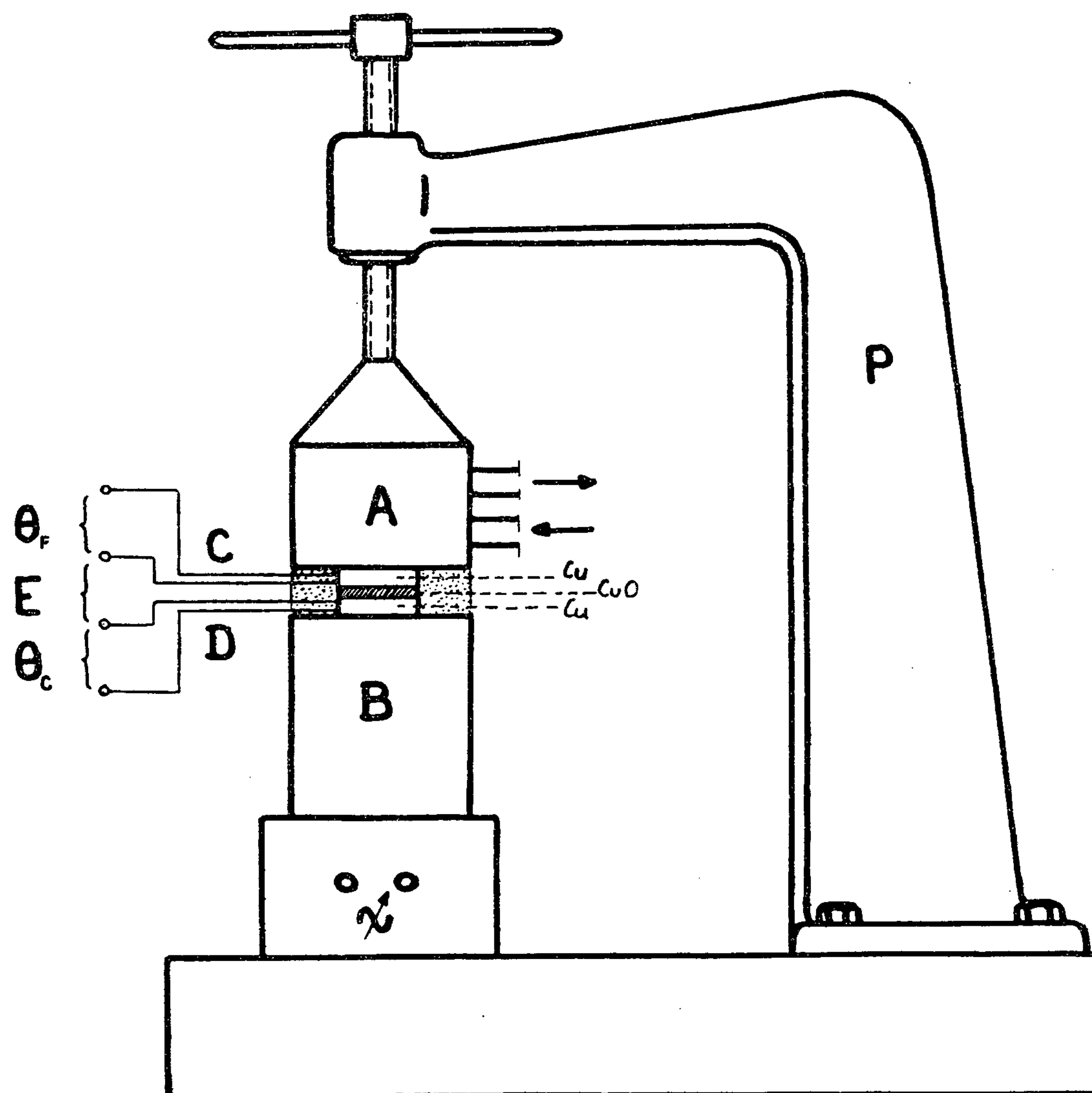


Fig. 1.

Sur la figure 3 sont rassemblées pour quatre de nos éléments, les courbes donnant la force électromotrice E en fonction de $\Delta\theta = \theta_C - \theta_F$.

La courbe 2 est relative à l'élément de plus forte épaisseur, pour lequel la température θ_F a pu être maintenue constante ($\theta_F = 53°$ C). Les courbes 3, 4 et 5 se rapportent aux autres éléments, d'épaisseur plus faible. Dans ce cas, la température θ_F qui au départ est celle de l'eau de refroidissement, atteint en fin d'expérience des valeurs importantes (*voir* sur la légende les valeurs θ_C^M atteintes par l'électrode chaude).

Nous avons pu observer dans ces conditions des valeurs particulièrement importantes pour le courant qui est débité par l'élément dans une résistance extérieure équivalente à la sienne.

C'est ainsi que dans le cas de l'élément correspondant à la courbe (5) de la figure 3, on a : pour $\Delta\theta = 298^\circ C$, $\theta_C = 535^\circ C$, $\theta_F = 237^\circ C$, $R = 0,13\,\Omega$, $E = 108$ mV, $I = 415$ mA/cm², soit une puissance utilisable de 22 mW/cm².

Notons en outre que, bien que l'élément revienne à son état initial après refroidissement total, les courbes $E = f(\Delta\theta)$ ne se superposent pas exactement pour les températures croissantes et pour les températures décroissantes (voir *fig.* 3, partie en pointillé de la courbe 4).

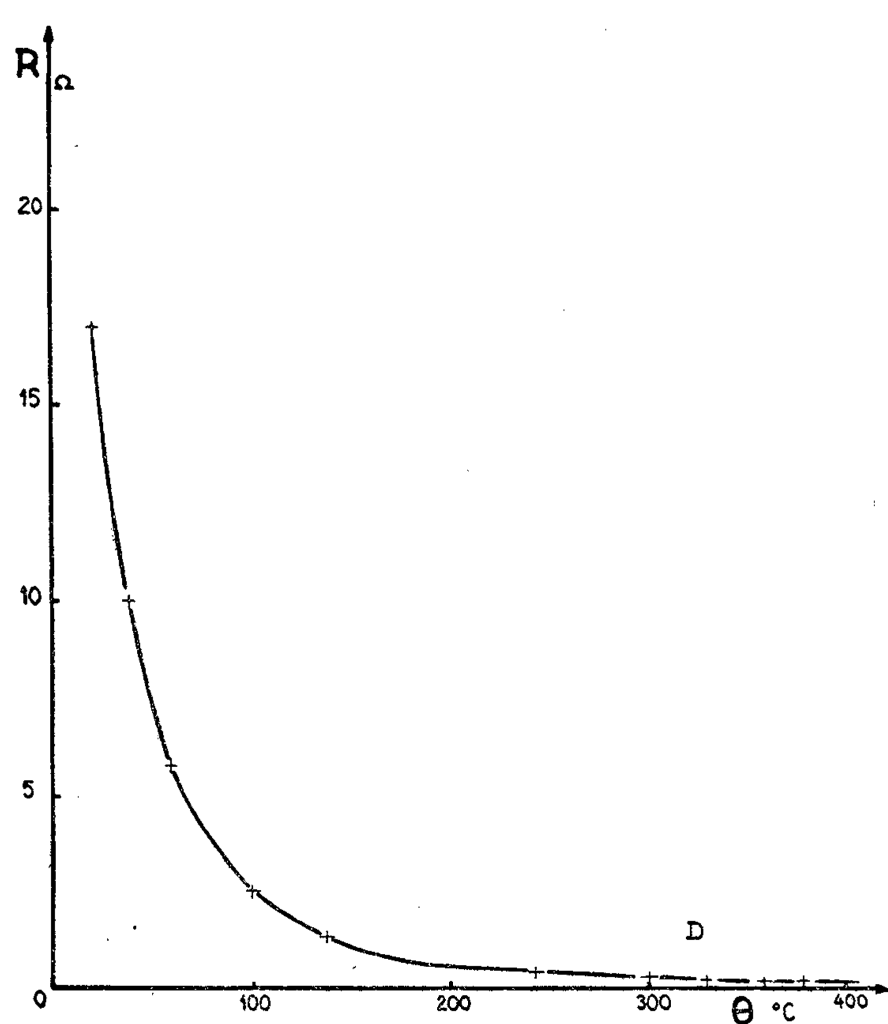


Fig. 2.

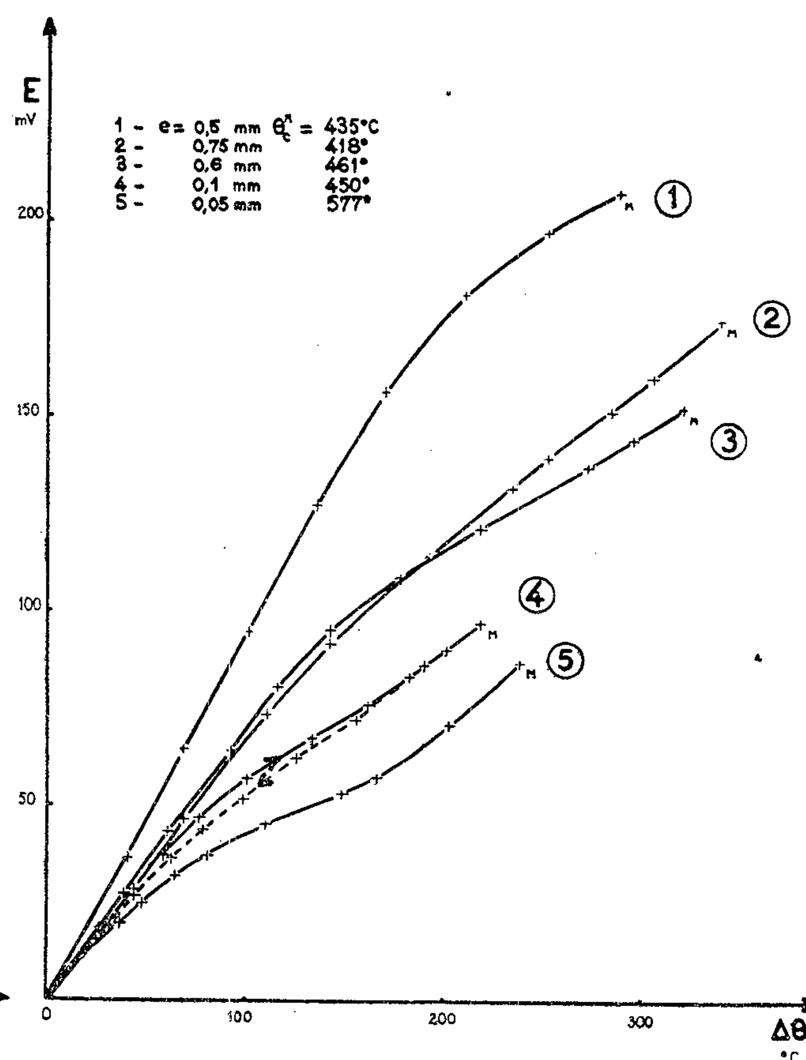


Fig. 3.

D'autres éléments ont encore été constitués en préparant à l'avance des pastilles de poudre d'oxyde cuivrique comprimées sous une pression beaucoup plus forte (10 t/cm²). Les résultats qui ont été obtenus avec ces éléments sont comparables à ceux qui sont donnés figure 3.

Nous avons enfin tracé sur la figure 3, la caractéristique $E = f(\Delta\theta)$, (courbe 1) relative à un élément utilisant de l'oxyde cuivreux. Les forces électromotrices obtenues pour un même $\Delta\theta$, et en se plaçant dans le même domaine de température, sont plus importantes que pour l'oxyde cuivrique, mais les résistances sont beaucoup plus fortes, à égalité d'épaisseur.

(1) M. Perrot et G. Peri, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 537.

(2) M. Perrot et G. Peri, Communication à la Société de Physique, séance du 7 juin 1955; *Bulletin de la Société des Sciences d'Afrique du Nord*, n° 4, mai-juin 1955, p. 11.

(3) M. Perrot, G. Peri et J. Robert, Communication au « World Symposium on Applied

Solar Energy », Tucson (Arizona, U. S. A.), novembre 1955; *Archives originales du C. N. R. S.*, n° 354, 1956.

(4) Le produit employé est de l'oxyde cuivrique anhydre commercial à 0,05 % d'impuretés.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Préparation d'antimoniure d'indium. Détermination des masses efficaces.* Note (*) de MM. **Michel Rodot, Pierre Duclos, François Kover** et Mme **Huguette Rodot**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On a préparé des échantillons de puretés diverses, allant jusqu'à 10^{15} impuretés/cm^3, du composé InSb. Des mesures d'effet Hall et d'effet Seebeck ont permis de déterminer à température voisine de l'ambiante, les masses efficaces des électrons et des trous, qui dépendent notablement de la température.

La préparation de InSb a été effectuée de la façon suivante :

a. Purification chimique de l'indium et de l'antimoine :

— In : élimination de Pb, Sn, Cu, Fe du chlorure d'indium qui est ensuite électrolysé ;

— Sb : distillation et électrolyse de Sb Cl_3.

b. Après simple fusion, la pureté de InSb est déjà de l'ordre de 2 à 6.10^{16} impuretés/cm^3.

c. Après fusion de zone du composé sous argon, la pureté obtenue est de 10^{15} impuretés/cm^3.

d. Il a aussi été tiré des monocristaux par la méthode de Kyropoulos.

Sur des échantillons ainsi préparés il a été effectué des mesures de résistivité, d'effet Hall et d'effet Seebeck entre 80 et 300°K.

Dans la mesure d'effet Hall, tous les effets parasites, sauf l'effet Ettingshausen, sont éliminés; le champ H = 2 500 gauss.

Dans la mesure d'effet Seebeck, l'échantillon est soumis à un gradient de température de 1°. Une variation du pouvoir thermoélectrique Q avec la section de l'échantillon n'a été observée que pour les températures les plus basses.

Les résultats expérimentaux sont donnés sur les figures 1 (résistivité), 2 et 2 *bis* (effet Hall) et 3 (effet Seebeck) pour des échantillons de pureté différente.

Interprétation des mesures. — On utilise les formules suivantes où :

n, p, nombre d'électrons et de trous libres;

m_n, m_p, leur masse efficace;

$s = n/p$; $N = n - p$;

b, rapport des mobilités;

R, constante de Hall;

ΔE, lacune d'énergie;

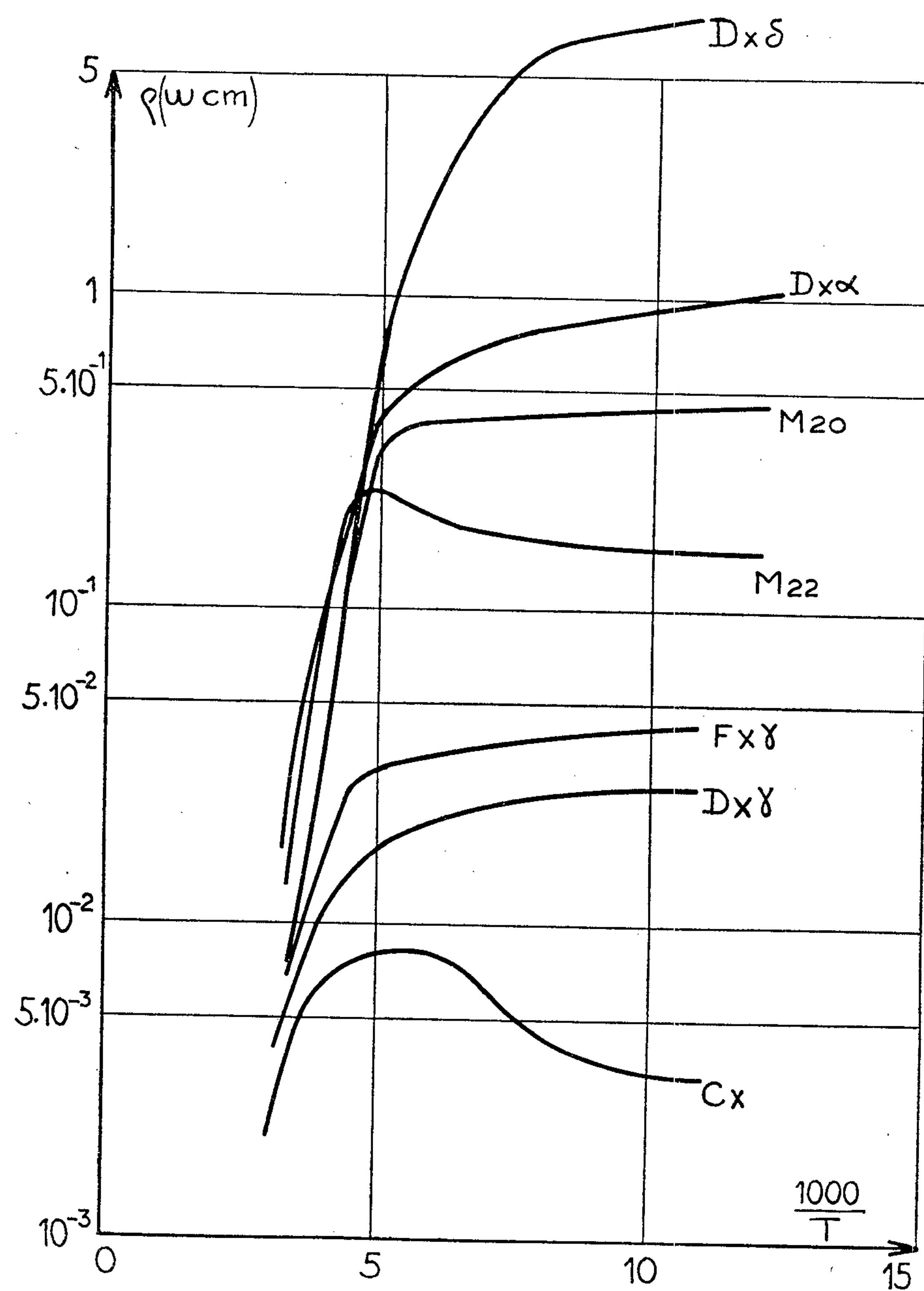


Fig. 1.

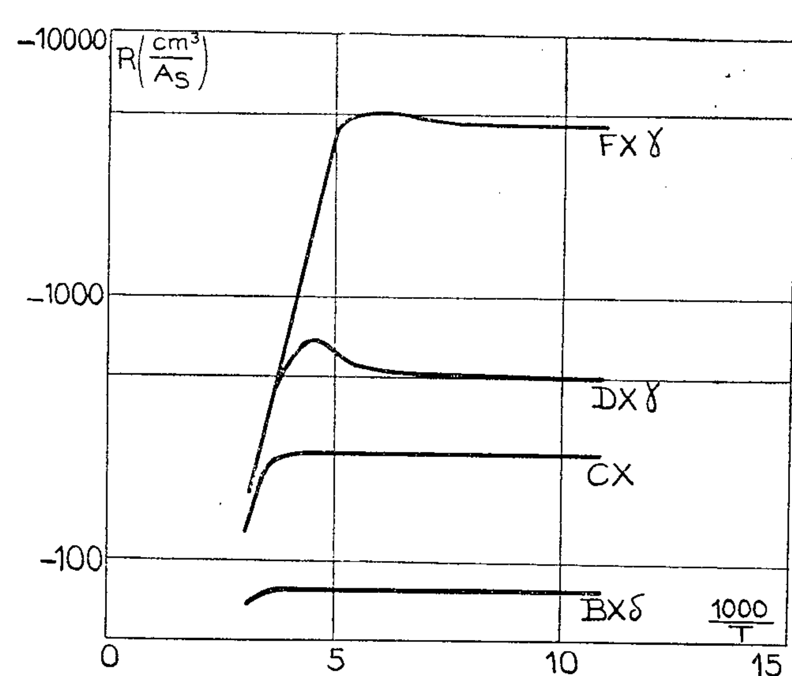


Fig. 2.

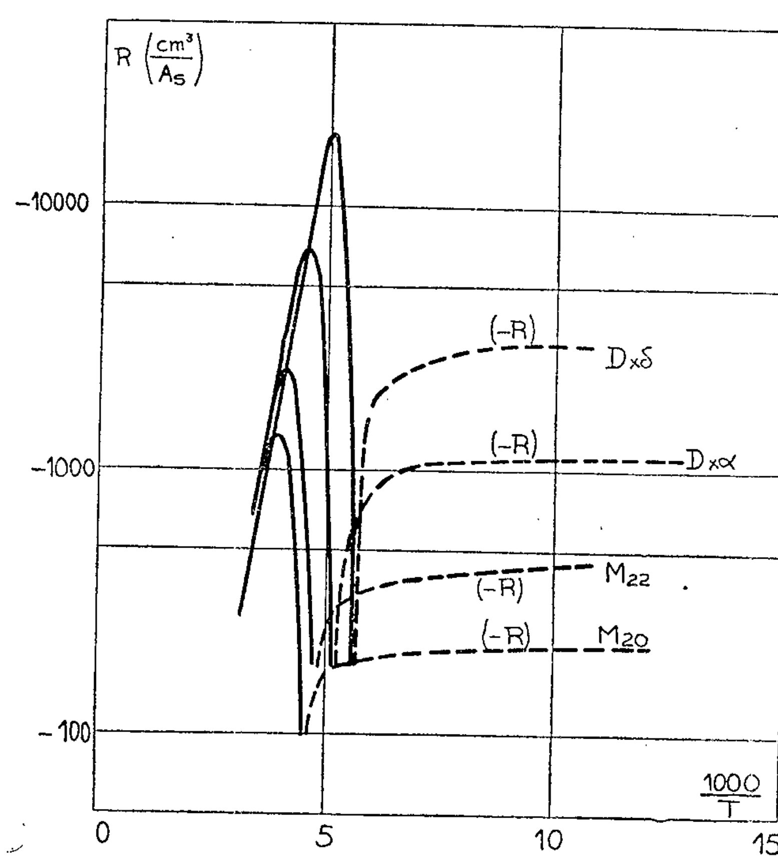


Fig. 2 *bis*.

λ et r, paramètres dépendant de la forme des surfaces d'énergie et du mode de dispersion.

$$R = \frac{\lambda}{eN} \frac{(1-s)(sb^2-1)}{(sb+1)^2}, \tag{1}$$

$$\frac{e}{k} Q = \frac{1-bs}{1+bs}\left(\frac{5}{2} + r - \frac{\alpha}{2k} + \frac{\Delta E_0}{2kT}\right) + \frac{1}{2} \ln s \left(\frac{m_p}{m_n}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{2}$$

$$\frac{s}{(s-1)^2} = \frac{K}{N^2} T^3 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{kT}\right), \qquad \text{avec} \quad K = 4\left(\frac{2\pi k}{h^2}\right)^3 (m_n m_p)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{\alpha}{k}\right), \tag{3}$$

$$\Delta E = \Delta E_0 - \alpha T. \tag{4}$$

On a choisi $\Delta E_0 = 0,27$ eV, $\alpha = 3,3.10^{-4}$ eV/degré [valeurs les plus probables, compte tenu des mesures d'absorption optique et des mesures électriques à température supérieure à l'ambiante ([1])]. Dans le cas de *surfaces d'énergie*

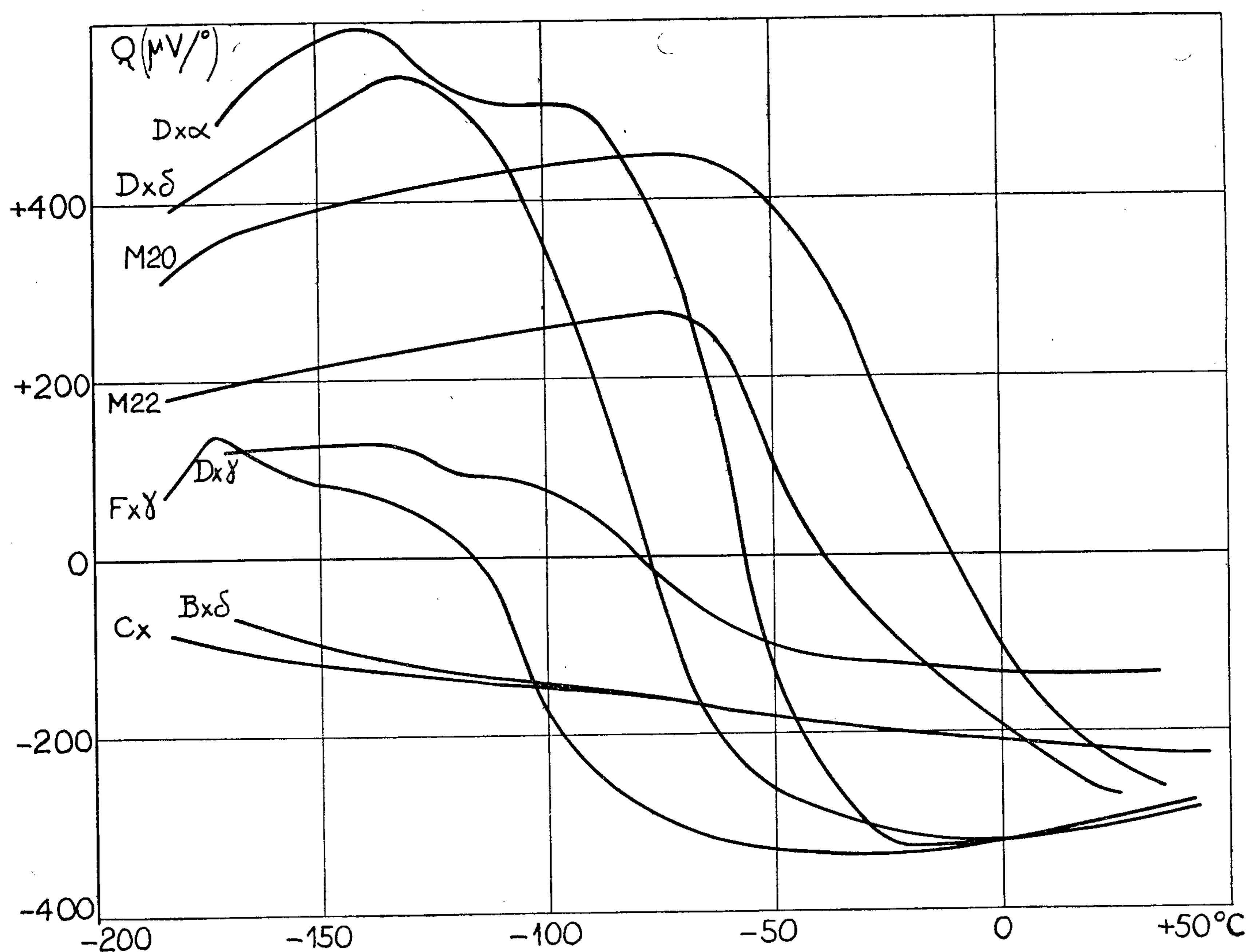


Fig. 3.

sphériques, r varie de $-1,5$ à $+0,5$ et λ de $1,18$ à $1,93$ selon le mode de dispersion ([2]). N est fourni par l'effet Hall à l'exhaustion où $\lambda = 1,93$; dans la région de dispersion de réseau où $\lambda = 1,18$ il est alors possible de choisir m_n et m_p de façon à obtenir par les formules (1) et (3) des valeurs de S et de b qui,

portées dans (2), conduisent à des valeurs de Q conformes à l'expérience. Le résultat est donné par le tableau. La méthode est sensible ; des variations faibles de m_n ou m_p conduisent à des valeurs inacceptables de b ou Q.

T(°K).	m_n.	m_p.	b.
313	0,026	0,21	42
283	0,023	0,24	47
263	0,019	0,29	52

Aux températures inférieures, les variations possibles de m_n et m_p sont masquées par l'apparition de la dispersion d'impureté et par l'effet de la présence simultanée de donneurs et d'accepteurs; le changement de signe de Q pour les échantillons DXγ et FXγ montre que ces effets sont importants; de plus, par suite de la non-sphéricité des surfaces d'énergie réelles, les paramètres Υ et λ peuvent être différents pour les électrons et pour les trous; l'interprétation aux basses températures doit être précédée d'une étude expérimentale du paramètre λ que nous nous proposons de faire.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) H. J. Hrostowski, F. J. Morin, T. H. Geballe, G. H. Wheatley, *Phys. Rev. U. S. A.*, **100**, 1955, p. 1672.

(2) V. A. Johnson, K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev. U. S. A.*, **92**, 1953, p. 226.

MAGNÉTISME. — *Perméabilité initiale et grosseur des grains dans les ferrites de manganèse-zinc.* Note (*) de MM. **Charles Guillaud** et **Max Paulus**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs montrent que la perméabilité initiale des ferrites de manganèse-zinc dépend, toutes choses égales par ailleurs, de la dimension des cristallites de ces matériaux et ils en donnent une explication en retenant deux mécanismes d'aimantation : la rotation de l'aimantation spontanée et le déplacement de parois, dépendant des dimensions.

La perméabilité initiale des ferromagnétiques est liée aux énergies magnétocristalline et magnétoélastique, plus ces énergies sont faibles et plus la perméabilité est élevée; ces processus d'aimantation sont à l'échelle atomique. Nous avons mis en évidence que la perméabilité initiale des ferrites de manganèse-zinc était en relation également avec la dimension des cristallites (ou grains) formant la structure microscopique de ces matériaux (1).

Les ferrites faisant l'objet de cette Note ont été préparés à partir d'un mélange initial renfermant en proportions moléculaires : 52,5 % de Fe_2O_3, 28,3 % de MnO (compté en MnO quel que soit l'oxyde utilisé), 19,2 % de ZnO. Le traitement thermique à haute température dans

une atmosphère pauvre en oxygène a été adapté pour obtenir des matériaux sensiblement stœchiométriques (50 % d'ions trivalents Fe^{3+} et 50 % d'ions bivalents Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}).

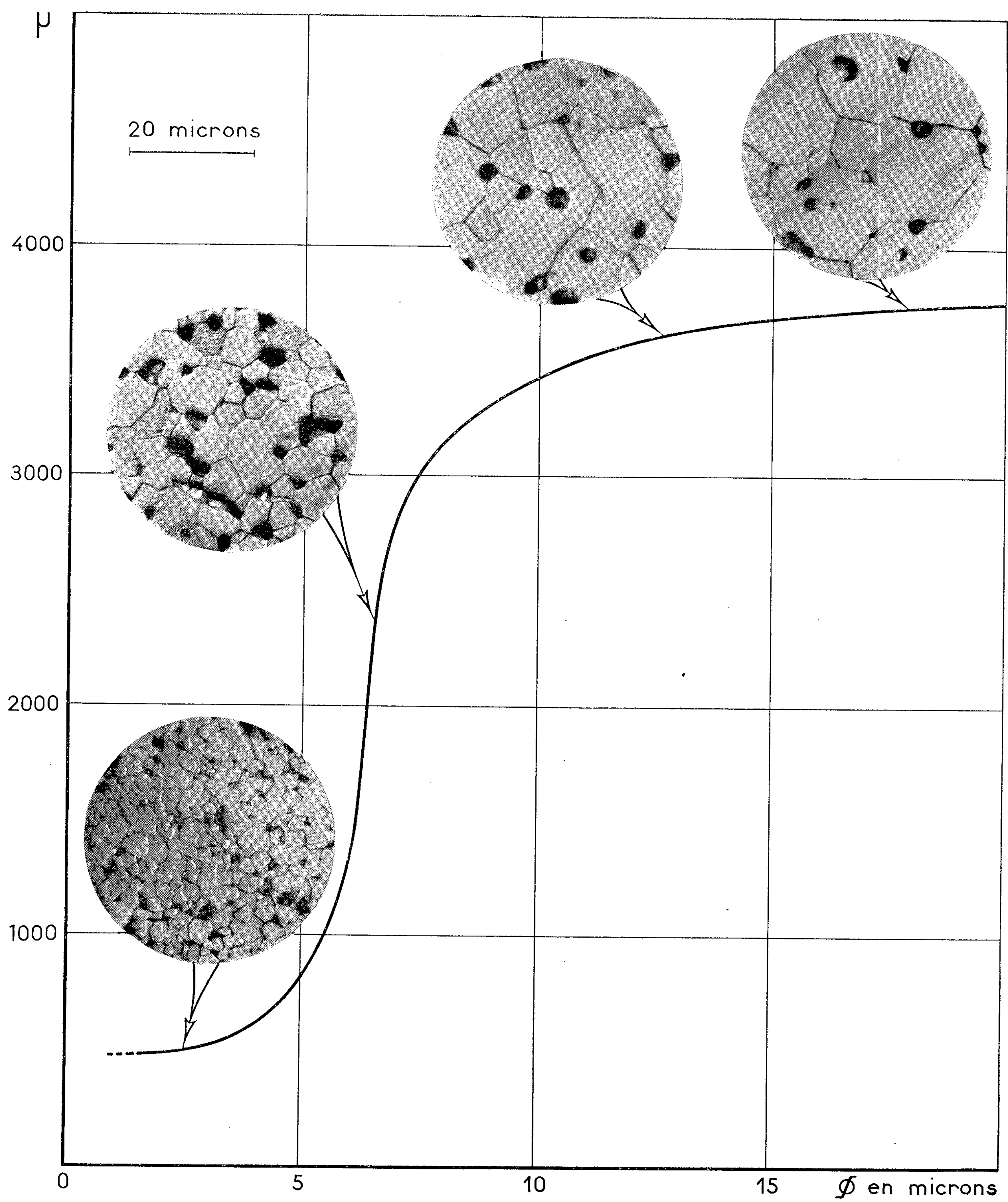
Du fait de la présence possible d'ions manganèse pouvant présenter des valences différentes, tous les échantillons retenus possédaient à 1/1000[e] près le même moment à saturation. De l'étude des moments à saturation nous en avons d'ailleurs conclu, qu'avec la méthode de fabrication utilisée, tout le manganèse était pratiquement à l'état bivalent et que la détermination du pouvoir réducteur d'une solution chlorhydrique permettait de connaître la teneur en FeO du ferrite avec une précision suffisante [2]. De plus, les mesures de magnétostriction effectuées sur tous les échantillons et la détermination de K (énergie magnétocristalline) d'après les courbes d'aimantation, nous ont permis de ne retenir que des ferrites ayant des énergies magnétocristallines et magnétoélastiques égales et ne différant par conséquent que par la dimension des grains.

La préparation de la surface en vue de l'examen microscopique présente des difficultés, car les ferrites de manganèse-zinc manquent de cohésion intergranulaire. Nous avons pu obtenir un poli spéculaire par un polissage de longue durée sur feutre. Pour tous les échantillons, nous avons utilisé le même temps de polissage. Les limites intergranulaires (joints de grains) ont été mises en évidence en attaquant la surface polie pendant quelques minutes avec une solution chlorhydrique dans l'alcool.

Pour observer la structure granulaire et éviter d'attribuer à l'ensemble de l'échantillon les modifications physicochimiques pouvant se produire en surface, nous avons examiné des sections radiales du noyau toroïdal. L'examen de sections de diverses orientations nous a d'autre part montré que les grains étaient sensiblement isotropes de forme et que le choix de la section radiale ne nous plaçait pas dans un cas particulier.

Les cristaux des ferrites de manganèse-zinc sont, comme ceux des métaux, des polyèdres formant un assemblage compact. Coupés par le plan d'examen les polyèdres apparaissent sous la forme de polygones juxtaposés. Même si tous les cristaux sont égaux, le plan d'examen les coupe à différentes distances de leur centre et leurs traces, sur la surface polie, forment des polygones de sections variables; un calcul élémentaire permet de connaître leur section maximum.

Nous avons déterminé, pour chaque grain, la moyenne de la plus grande et de la plus petite dimension. Après un classement des grains en groupes de micron en micron, nous avons effectué une répartition en fréquence, en fonction du diamètre des grains. Il est ensuite possible de tracer la courbe de répartition en volume. L'abscisse du maximum ainsi obtenu correspond au diamètre des grains occupant le plus grand volume. Les maxima des courbes en fréquence et en volume ne coïncident pas, car



Perméabilité initiale en fonction de la grosseur des grains dans les ferrites de manganèse-zinc.

les grains n'ont pas tous les mêmes dimensions, la structure granulaire n'étant jamais parfaitement homogène. La courbe de la figure 1 traduit cette étude, elle représente la variation de la perméabilité initiale en fonction de la dimension moyenne des grains. Chaque point de la courbe correspond donc au maximum de la courbe de répartition en volume en fonction de la dimension moyenne des grains, pour un matériau de perméabilité donnée. L'étude a porté sur une centaine d'échantillons de perméabilités différentes.

Pour expliquer ce phénomène plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

a. Considérer que le matériau est formé de grains de perméabilité initiale intrinsèque (μ_i) séparés par un ciment intergranulaire pouvant être assimilé à un entrefer. L'épaisseur de cet entrefer étant supposée constante, ce qui est pratiquement le cas, le calcul montre que la perméabilité est une fonction monotone croissante du diamètre des grains. Mais cette hypothèse ne vérifie pas la forme de la courbe avec son point d'inflexion pour 5 à 6 μ, de plus la perméabilité intrinsèque (μ_i) devrait être de 8 000 (3) environ alors que la courbe 1 montre que la perméabilité tend asymptotiquement vers 4 000.

b. Retenir un mécanisme de rotation conduisant à une perméabilité de l'ordre de 500 pour les grains ayant une dimension moyenne inférieure à 5,5 μ et un mécanisme de déplacement de parois pour les grains dont les dimensions moyennes sont supérieures à 5,5 μ et ayant une perméabilité initiale de l'ordre de 4 000. Les valeurs de λ et de K conduisent effectivement à une valeur de 500 dans le cas de rotations. En effectuant un calcul basé sur la réluctance du circuit et compte tenu d'une perméabilité μ' par déplacement de paroi dans les grains occupant par unité de volume un volume $(1 - V_{\prime\prime})$ et d'une perméabilité μ'' de rotation dans les grains occupant par unité de volume un volume $V_{\prime\prime}$ le milieu μ'' étant réparti au nœud d'un réseau cubique à faces centrées, on établit les deux formules suivantes :

$$\mu_0 = \left[\mu'\left(1 - \sqrt[3]{4V_{\prime\prime}^2}\right) + \frac{\mu'\mu''\sqrt[3]{4V_{\prime\prime}^2}}{\dfrac{\mu'\sqrt[3]{2V_{\prime\prime}}}{2} + \mu''\left(1 - \dfrac{\sqrt[3]{2V_{\prime\prime}}}{2}\right)}\right]\left[1 + \alpha\sqrt[3]{4V^2}\right] \qquad \text{pour} \quad V_{\prime\prime} \leq 0,5$$

et

$$\mu_0 = \left[\mu''\left[1 - \sqrt[3]{4(1 - V_{\prime\prime})^2}\right] + \frac{\mu'\mu''\sqrt[3]{4(1 - V_{\prime\prime})^2}}{\dfrac{\mu''\sqrt[3]{2(1 - V_{\prime\prime})}}{2} + \mu'\left[1 - \dfrac{\sqrt[3]{2(1 - V_{\prime\prime})}}{2}\right]}\right]\left[1 + \alpha\sqrt[3]{4(1 - V_{\prime\prime})^2}\right]$$

$$\text{pour} \quad V_{\prime\prime} \geq 0,5,$$

α étant un terme correctif introduit pour tenir compte de la déformation des lignes d'induction.

Si l'on trace la courbe $\mu_0 = f(V_n)$ cette courbe théorique est très proche de la courbe expérimentale.

En conclusion, nous retiendrons donc la seconde hypothèse.

Nous avons limité la dimension moyenne des grains à 20 μ; pour des dimensions supérieures, les trous se formant plus spécialement au sein même des cristallites, le mécanisme de déplacement de paroi est alors perturbé et l'on observe, ce qui se justifie, une baisse de la perméabilité initiale du fait de « l'accrochage » des parois (1).

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) C. Guillaud, *Perfectionnement aux matériaux ferromagnétiques du genre ferrites* (Brevet français n° 1.110.334).

(2) C. Guillaud, *Matériaux magnétiques et procédés pour leur fabrication* (Brevet français n° 1.093.965).

(3) P. Prache (article à paraître).

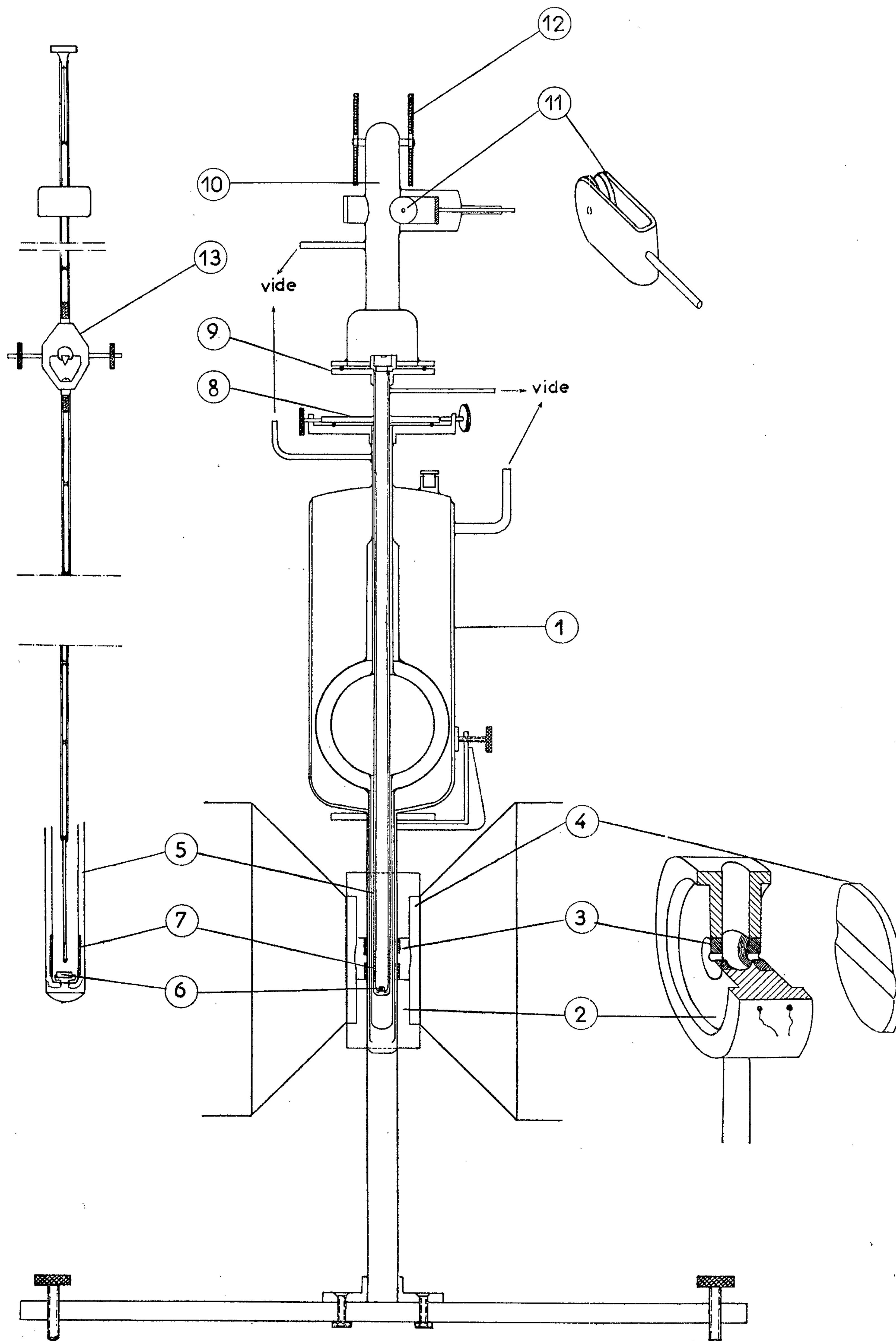
MAGNÉTISME. — *Description d'une balance destinée à la mesure des aimantations de 1,4° K à la température ambiante.* Note (*) de M. **René Conte**, transmise par M. Louis Néel.

On trouvera ci-dessous la description d'une balance magnétique permettant des mesures dans toute l'échelle de température de 1,4° K à la température ambiante avec une erreur relative de 1/1 000e. Le champ dans lequel est placée la substance étudiée peut atteindre 17 000 gauss.

Le principe de la méthode consiste à mesurer la force $M(\partial h/\partial x)$ qui s'exerce sur un échantillon de moment magnétique M, placé dans un champ uniforme H, superposé à un gradient $\partial h/\partial x$. A cet effet l'échantillon est fixé à l'extrémité d'un pendule et la force est mesurée par une méthode de zéro en appliquant un couple compensateur d'origine électromagnétique (1), (2), (3), (4), (5).

Le champ uniforme est celui qui règne dans l'entrefer d'un électro-aimant du type Weiss à pièces polaires tronconiques : la largeur de l'entrefer est de 45 mm, son diamètre de 125 mm. Pour la stabilité de l'équilibre il est nécessaire de créer un léger maximum de champ au centre. Pour cela nous avons utilisé finalement deux plaques circulaires [4] en acier mi-dur (moins sensible que le fer doux aux effets de saturation) de 10 mm d'épaisseur, fixées sur un support en permali [2] et adossées aux pièces polaires avec interposition d'une bande de clinquant de fer. Cette bande de 5/100e de millimètre, de 8 mm de large est parallèle à une cannelure diamétrale des plaques, fraisée côté entrefer, de section circulaire ayant 24 mm de large et une profondeur de 6/10e de millimètre.

Le gradient est produit par deux bobines minces, identiques, coaxiales,



Balance magnétique.

montées en opposition [3] et telles que leur distance soit égale à leur rayon multiplié par $\sqrt{3}$. Avec les dimensions adoptées $\partial h/\partial x$ ne varie pas de plus de 4/10 000 pour des déplacements de 1 mm de l'échantillon.

Le pendule de 80 cm de long a été réalisé aussi léger, rigide et peu conducteur de la chaleur que possible, par l'emploi de tube en constantan de 1 mm de diamètre monté sur le porte-couteau en aluminium [13]. Il est muni des dispositifs classiques de réglage de zéro et de période. A la partie inférieure, le porte-échantillon est un simple tube en matière plastique. A la partie supérieure sont portés l'aimant du système de compensation, une plaque de cuivre oscillant entre les pièces polaires réglables d'un aimant [11] pour l'amortissement, et un fin réticule pour la lecture de position avec une lunette à oculaire micrométrique. Le système de compensation comporte par ailleurs deux bobines semblables à celles qui créent le $\partial h/\partial x$ dans l'électro-aimant, et parcourues par un courant variable.

Pour les mesures à basse température on utilise un vase Dewar métallique [1] à multiples parois d'un modèle antérieurement décrit (7), fixé rigidement sur le support [2] en permali. Ce vase supporte le système pendulaire qui est réglable à l'intérieur de l'entrefer de l'électro-aimant.

L'enceinte où oscille le pendule est constituée d'un tube à double paroi [5] en constantan qui plonge dans le Dewar contenant He, H_2 ou N_2 liquides. L'extrémité en cuivre du tube intérieur porte la résistance de chauffage [7] pour l'obtention des températures intermédiaires entre les divers bains. Une résistance au carbone [6] permet de les mesurer.

Pour un pendule de période infinie, la position d'équilibre de l'échantillon serait au point où le champ de l'électro-aimant est maximum. En déplaçant le support du pendule on arrive à faire coïncider les positions d'équilibre dans le champ de pesanteur et dans le champ magnétique; ce réglage n'est possible que jusqu'à 3 000 gauss environ. Au-delà nous avons vérifié que l'écart entre les deux positions n'a pas d'influence sensible sur la précision des mesures. De plus la présence d'un phénomène d'images magnétiques dont la variation est liée à la diminution de la perméabilité des pièces polaires de l'électro-aimant (6) fait que l'appareil ne se prête qu'à des mesures relatives, contrairement à ce qui se produit lorsqu'on opère avec des bobines sans fer (3). Nous avons donc fait un étalonnage avec un fer très pur provenant du National Physical Laboratory (8).

Ce fer, comme d'ailleurs l'ensemble des échantillons que nous avons utilisés, est en forme de sphère de l'ordre de 2 mm de diamètre, obtenue par un dispositif de rectification à air comprimé. En se tenant dans ces limites de diamètres l'erreur relative est de l'ordre de 1/1000e sur les mesures de M.

Nous avons utilisé jusqu'ici l'appareil à des études sur la magnétite pour vérifier son comportement à basse température.

(*) Séance du 14 mai 1956.

([1]) W. SUCKSMITH, *Congrès de Magnétisme*, Strasbourg, 2, 1939, p. 245.
([2]) L. W. MAC KEEHAN, *Rev. Sci. Inst.*, 5, 1934, p. 265.
([3]) L. WEIL, *Thèse*, Strasbourg, 1941.
([4]) WEISS et FOËX, *J. Phys. Rad.*, 4e série, 1, 1911, p. 274.
([5]) G. FOËX et FORRER, *J. Phys. Rad.*, 6e série, 7, 1926, p. 280.
([6]) PESCHARD, *Rev. de Métall.*, 22, 1925, p. 490.
([7]) L. WEIL, *Bulletin de l'Institut International du Froid*, Annexe 1951-I, p. 131.
([8]) F. ADCOCK et C. A. BRISTOW, *Proc. Roy. Soc. London*, 153, 1935, p. 172.

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques du ferrite d'yttrium* $5Fe_2O_3.3Y_2O_3$ *du type grenat.* Note de MM. **ROLAND ALÉONARD, JEAN-CLAUDE BARBIER** et **RENÉ PAUTHENET**, transmise par M. Louis Néel.

Étude de la variation thermique, au-dessous du point de Curie, de l'aimantation spontanée et, au-dessus du point de Curie, de la susceptibilité paramagnétique du ferrite d'yttrium du type grenat. L'ensemble des résultats s'interprète d'une manière très satisfaisante au moyen de la théorie du ferrimagnétisme de L. Néel.

Les échantillons de ferrite d'yttrium, du type grenat découvert par F. Bertaut ([1]), ont été préparés par Mlle Moesch à partir d'oxyde d'yttrium commercial ou à partir d'un oxyde pur à 99,9 % qui nous a été donné par F. Trombe : cet oxyde avait été préparé par la méthode d'échanges d'ions ([2]).

La courbe 1 de la figure 1 représente, pour l'oxyde pur, la variation entre

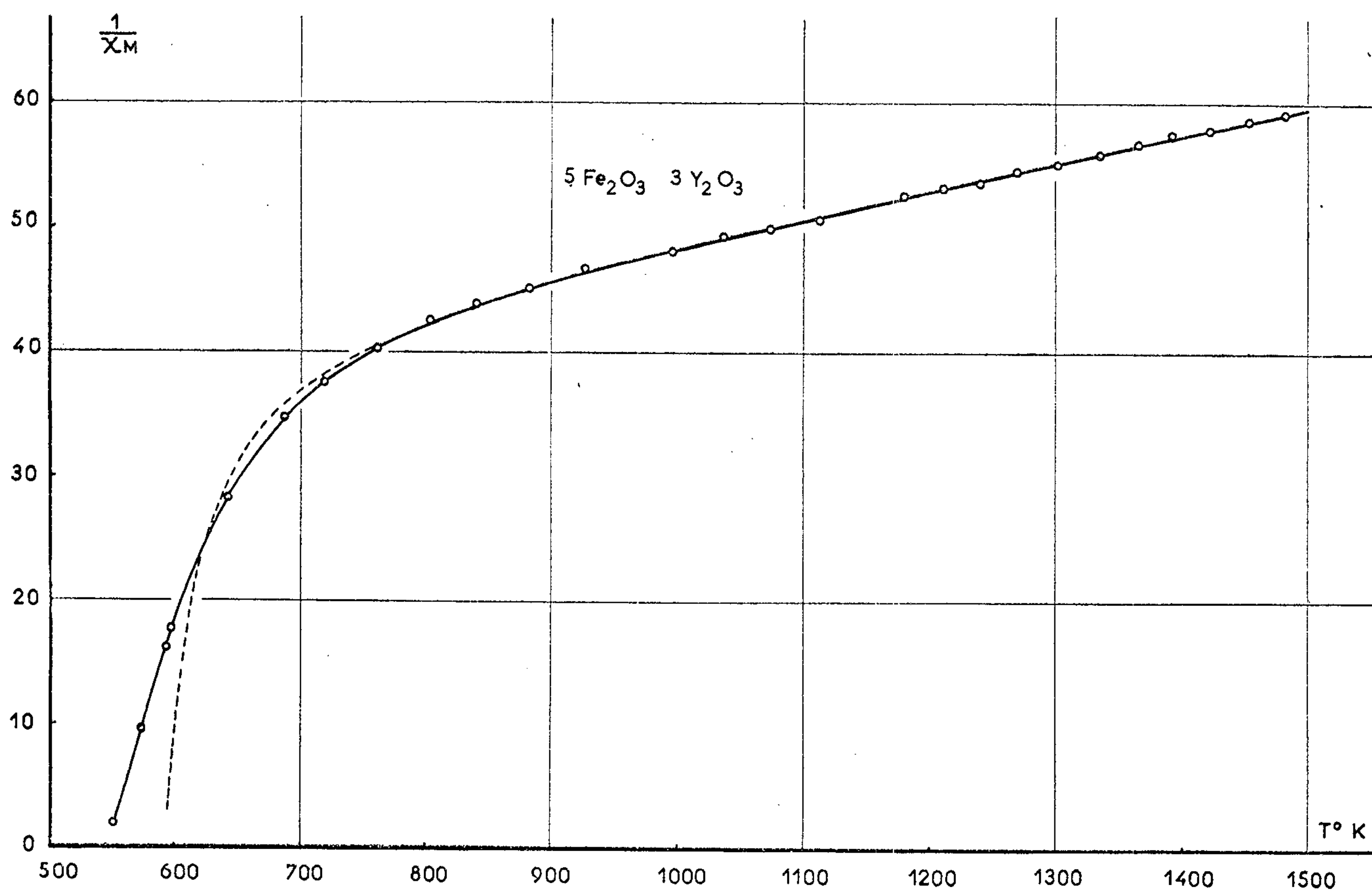


Fig. 1.

4,2 et 605°K de l'aimantation spontanée σ_s, rapportée ici comme dans la suite à la molécule $5Fe_2O_3.3Y_2O_3$ et exprimée en magnétons de Bohr (μ_B). La loi d'approche à la saturation est de la forme

$$\sigma_H = \sigma_s\left(1 - \frac{a}{H}\right),$$

avec un coefficient de dureté magnétique a inférieur à 70, sauf au voisinage du point de Curie. Par extrapolation au zéro absolu de la courbe 1, on obtient une aimantation à saturation absolue égale à 9,44 μ_B. La température de Curie est égale à 560°K, voisine de la température Θ_1 observée antérieurement par H. Forestier et G. Guiot-Guillain ([3]) sur une substance de composition globale $Fe_2O_3.Y_2O_3$; la température Θ_2 n'a pas été retrouvée. La courbe 2 est relative à un échantillon préparé à partir d'oxyde d'yttrium commercial.

Les propriétés du ferrite d'yttrium du type grenat s'interprètent comme celles de $5Fe_2O_3.3Gd_2O_3$ ([4]), d'après le modèle proposé par L. Néel ([5]), en tenant compte du fait que les ions Y^{+++} ne sont pas magnétiques. Il s'agit alors d'un ferrimagnétisme simple avec six ions Fe^{+++} sur les sites $24d$ et quatre ions Fe^{+++} sur les sites $16a$, aimantés en sens inverse des précédents : la saturation absolue théorique est de 10 μ_B, en accord convenable avec les résultats expérimentaux. Lorsque le ferrite est impur et contient des terres rares fortement magnétiques comme Gd ou Dy, les atomes d'impuretés remplacent Y sur les sites $24c$ et leur moment magnétique s'oriente en sens inverse de l'aimantation générale : on s'explique ainsi le gros déficit d'aimantation du ferrite impur ainsi que la décroissance de σ_s quand la température s'abaisse.

La susceptibilité paramagnétique molaire χ_M a été étudiée entre 550 et 1500°K. Les mesures ont mis en évidence une petite discontinuité au voisinage de 950°K, attribuable à la présence d'une faible proportion de $Fe_2O_3\,\alpha$ non combiné, de l'ordre de 1,5 %. Les résultats ont été corrigés d'après les données de R. Pauthenet ([6]) et la courbe en trait plein de la figure 2 représente la variation thermique de $1/\chi_M$. On peut essayer de représenter cette courbe par une loi hyperbolique du type proposé par L. Néel ([7]) :

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T-\theta}.$$

En adoptant pour les constantes les valeurs $C = 50$, $1/\chi_0 = 30,5$; $\sigma = 990$; $\theta = 570$; on obtient la courbe en traits interrompus de la figure 2 qui représente d'une manière convenable les résultats expérimentaux. La constante C possède une valeur supérieure à la constante de Curie théorique $C' = 43,7$: on peut interpréter cette discordance, d'après L. Néel, en invoquant la variation thermique des coefficients de champ moléculaire ([8]). Entre C, C′ et le coefficient γ de variation thermique des coefficients de champ moléculaire, on

a en effet la relation

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C'} + \frac{\gamma}{\chi_0}.$$

Nous avons alors appliqué la méthode de calcul de l'aimantation spontanée indiquée par L. Néel ([7]) et déjà utilisée pour les ferrites spinelles par l'un de nous ([9]). On représente à la température T les interactions *a-d*, *a-a*, *d-d* respecti-

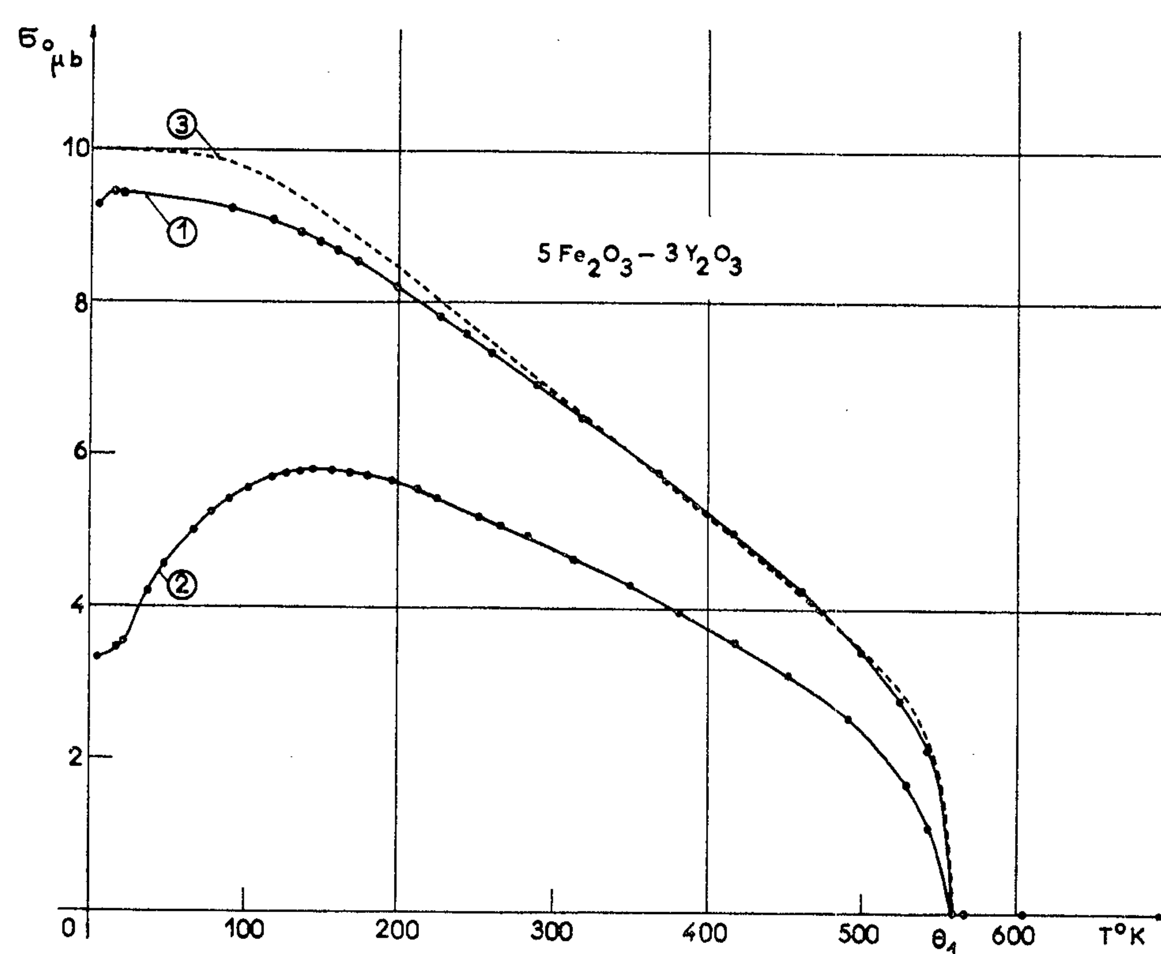


Fig. 2.

vement par les coefficients $n_0(1+\gamma T)$, $n_0\alpha(1+\gamma T)$, $n_0\beta(1+\gamma T)$, que l'on calcule au moyen des valeurs de C, χ_0, σ et θ. On trouve ainsi $n_0 = 463,5$, $\alpha = -0,474$, $\beta = -0,284$, $\gamma = -0,99.10^{-4}$. La courbe 3 de la figure 1 a été calculée d'après ces valeurs, en utilisant la méthode de L. Néel ([7]) et en supposant l'oxyde d'yttrium parfaitement pur. L'accord avec l'expérience est bon. Bien que les distances *a-a* soient très grandes (5,4 Å), les interactions *a-a* sont très fortes et nécessitent l'existence d'interactions d'échange englobant un nombre élevé d'atomes d'oxygène (peut-être 6).

(1) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 382.
(2) F. Trombe et J. Loriers, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1567 et 1670.
(3) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 48.
(4) R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1859.
(5) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.
(6) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2172.
(7) *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 317.
(8) L. Néel, *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 1, 1949, p. 163; *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 258.
(9) R. Pauthenet, *Ann, Phys.*, 7, 1952, p. 710.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur le bruit radioélectrique basse fréquence du champ magnétique terrestre*. Note (*) de M. **René Benoit**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note récente [1] M. G. Grenet a montré les difficultés auxquelles se heurtait l'hypothèse d'une origine solaire du bruit radioélectrique basse fréquence (fréquences acoustiques). Au cours d'une mission dans le Sahara Algérien, à Béni-Abbès, nous avons pu constater l'absence quasi totale d'un bruit continu, mais au contraire la présence ininterrompue d'impulsions très brèves de spectre de fréquence très étalé, évidemment produites par des atmosphériques.

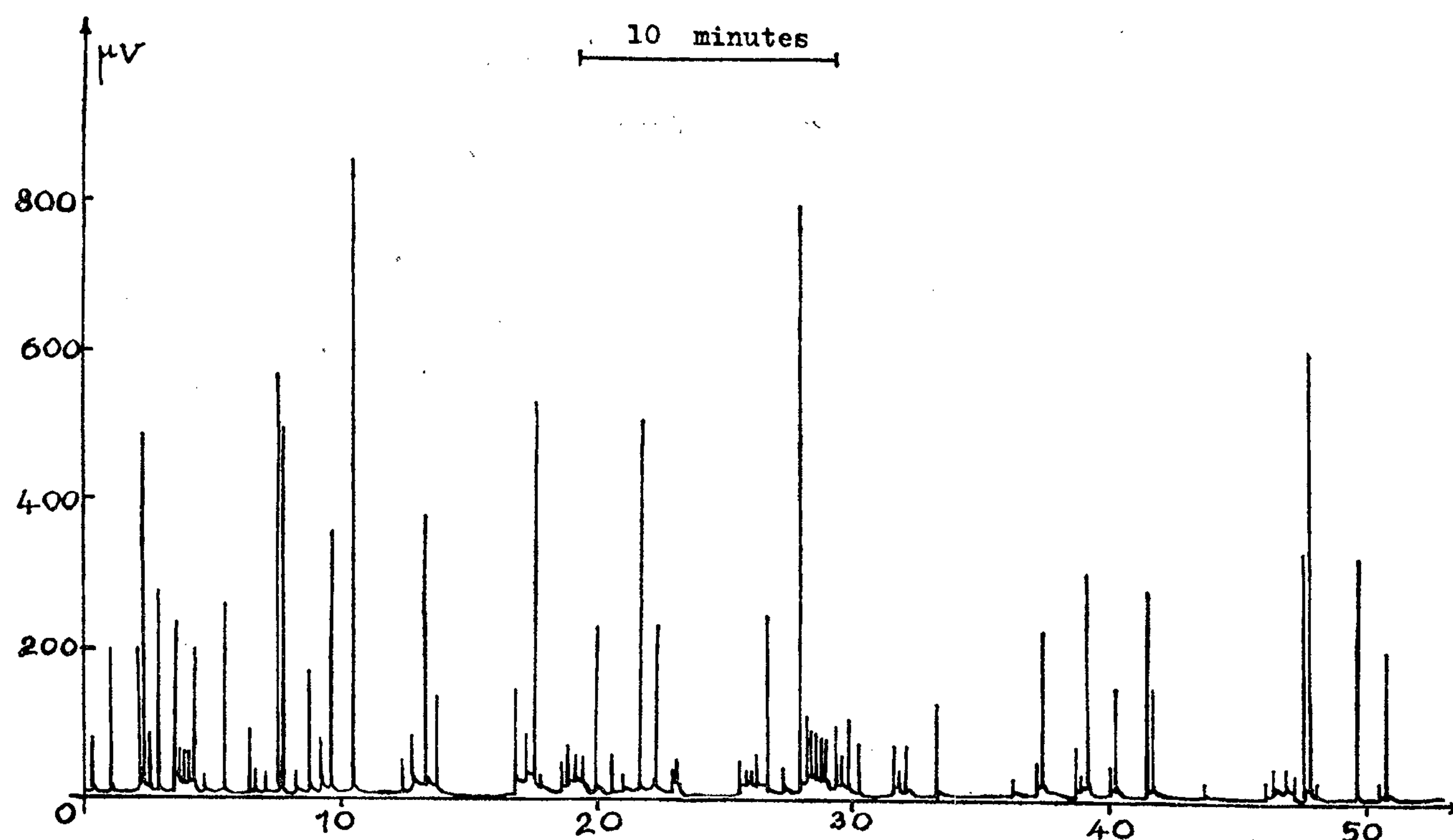
Nous avons utilisé comme récepteur un câble téléphonique à plusieurs conducteurs posé sur la « hamada » suivant un cercle de 300 m de diamètre. La tension induite dans ce cadre attaquait une lampe préamplificatrice suivie de cellules de filtrage au moyen desquelles nous avons étudié le spectre du signal reçu. L'amplificateur proprement dit comportait trois étages 12 AX7 du type « courant constant » permettant un gain réglable de 10^4 à 10^6. La sortie en push-pull (12 AT7) attaquait par l'intermédiaire d'un détecteur au germanium un enregistreur à plume. La bande passante s'étendait de 10 c/s à 50 kc/s.

Il est à signaler que le chauffage et la haute tension étaient assurés par des accumulateurs et des piles, ce qui diminuait notablement le bruit de fond, ce qui surtout nous donnait l'assurance de l'absence rigoureuse de toute source proche de parasites.

La première observation importante a été celle-ci : Lorsque le groupe électrogène (10 kW) alimentant le village de Béni-Abbès était en fonctionnement, nous enregistrions un signal assez régulier d'environ 500 μV. Lorsque le groupe s'arrêtait, le signal tombait à quelques microvolts et changeait d'allure : l'enregistrement ne comportait qu'une suite de pointes caractéristiques des atmosphériques. Notre installation se trouvait à 1500 m du groupe et du village; le centre de parasites industriels le plus proche était Colomb-Béchar, distant de 250 km. Lorsque le groupe électrogène ne fonctionnait pas nous avions donc l'assurance de ne capter que des phénomènes naturels.

En calculant le rapport de la surface utile de notre cadre à celle de la bobine utilisée dans un travail antérieur par J. Aarons [2] nous trouvons environ 100. Nous pouvions donc nous attendre à obtenir des signaux 100 fois supérieurs à ceux obtenus par cet auteur. Il n'en a rien été, et à part les pointes dues aux atmosphériques, nous n'avons pas enregistré d'autre bruit que le bruit de fond de l'appareil, le rapport signal sur bruit

ne descendant pas au-dessous de 10. Pour éviter l'accumulation des pointes sur le graphique, accumulation qui se produisait lorsque tout le signal était amplifié, nous avons interposé différents filtres passe-bande ou passe-bas. En éliminant les fréquences supérieures à 1000, nous avons obtenu



Exemple d'enregistrement obtenu avec un filtre passe-bas . f_c = 1000 .
Gain de l'amplificateur : 10 000 .

en moyenne une pointe par minute, un signal à peu près nul séparant chaque pointe. Tout s'est passé comme si le filtre avait effectué un tri, ne laissant passer que quelques atmosphériques pour-cent. Nous poursuivons l'étude de cette question. Dans la bande de 10 à 100 c/s, toutes les pointes avaient pratiquement disparu et nous n'avons pas trouvé le bruit signalé par H. Willis (3) et qui aurait donné environ 70 μV à l'entrée de l'amplificateur. Ce résultat s'apparente donc à celui que P. Goldberg (4) a obtenu dans le désert de Californie.

Notre travail n'ayant porté que sur une dizaine de jours, nous ne pouvons conclure qu'avec l'alternative suivante : ou bien la période et le lieu d'étude ont été exceptionnellement calmes, ou bien le bruit radioélectrique B. F. est à peu près uniquement constitué par les impulsions des atmosphériques, ou encore les deux sont vrais. Cette hypothèse corroborerait la théorie développée par M. Grenet.

(*) Séance du 14 mai 1956.
(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 401.
(2) *Thèse*, Paris, 1954.
(3) *Nature*, 161, 1948, p. 887.
(4) *Thèse*, Los Angeles, 1953.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'action de champs alternatifs sur des roches portant une aimantation rémanente isotherme de viscosité*. Note de Mlle **Francine Rimbert**, présentée par M. Charles Maurain.

En étudiant les propriétés magnétiques des roches, E. Thellier (1) a mis en évidence des phénomènes du traînage magnétique qui peuvent être de grande ampleur. On constate en effet que l'aimantation d'une roche placée à température constante dans un champ constant, augmente avec le temps t d'application du champ, l'aimantation rémanente observée après suppression du champ croissant linéairement avec $\log t$. Partant de ces résultats, L. Néel (2) a édifié une théorie du traînage irréversible de fluctuation, dans laquelle il établit que l'effet de l'agitation thermique est équivalent à celui d'un champ fictif fluctuant, ajouté au champ appliqué, et variant linéairement avec le logarithme du temps d'application. La vérification expérimentale de cette théorie du traînage a été faite sur des ferromagnétiques massifs par L. Lliboutry (3) et surtout par J. C. Barbier (4). En particulier, J. C. Barbier a étudié (quelques expériences de courte durée sur une poudre de fer), l'effet d'un faible champ alternatif sur l'aimantation rémanente et vérifié que, conformément à la prévision de L. Néel, la valeur H_0 du champ alternatif nécessaire à la désaimantation complète est une fonction linéaire du logarithme du temps d'application du champ continu.

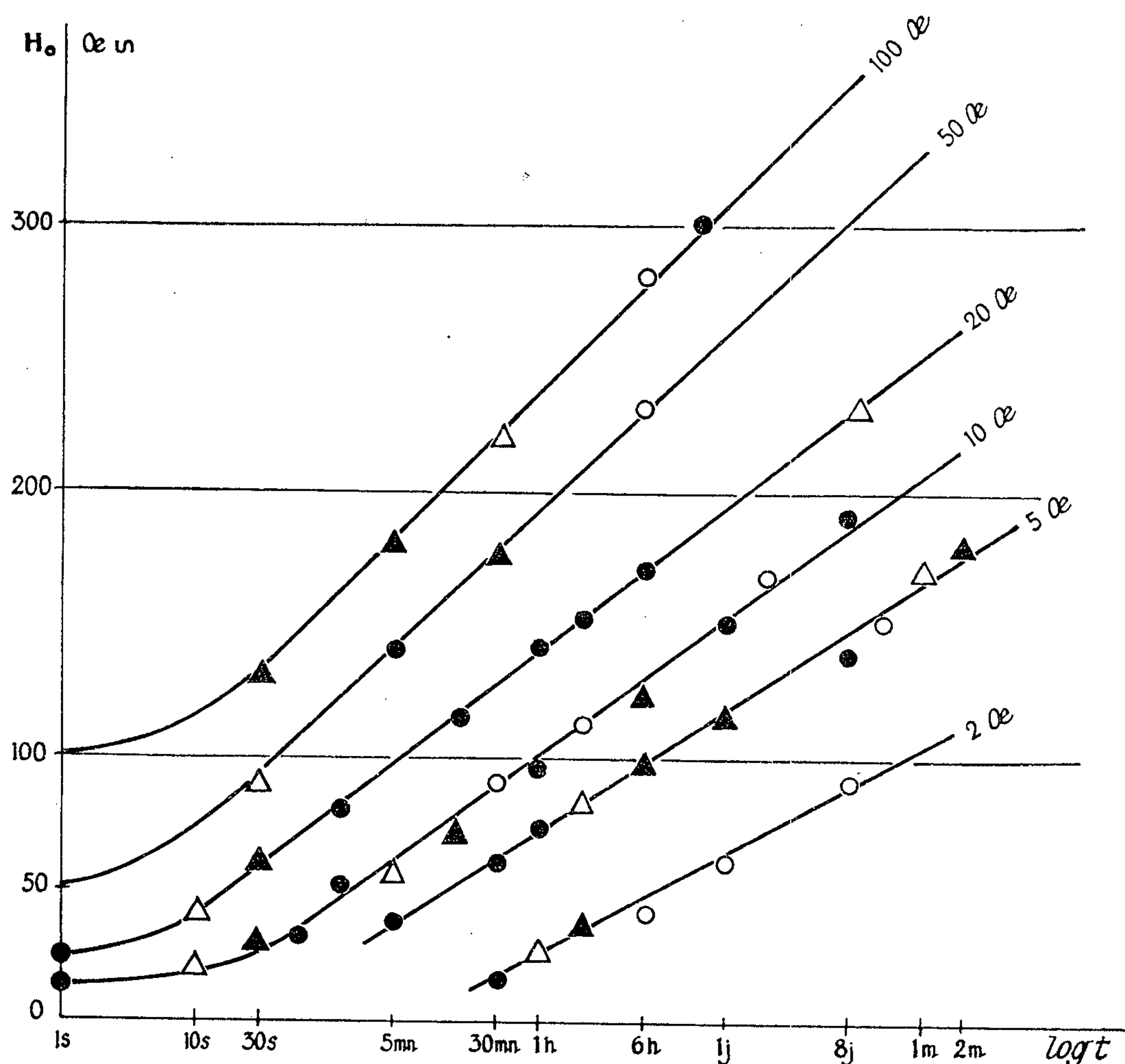
M'intéressant aux propriétés des différentes sortes de rémanences que peuvent posséder les roches, et ayant étudié la désaimantation par champs alternatifs des ATR et des ARI franches (5), j'ai ensuite étudié à ce point de vue les ARI de traînage. Les essais ont été conduits sur plusieurs échantillons de roches d'origines différentes, qui ont été placés dans des champs continus de 2 à 100 Oe, pendant des durées t allant de quelques secondes à deux mois. Chaque fois, l'aimantation de traînage ainsi acquise, mesurée en principe 1 mn après la suppression du champ, a été attaquée par des champs alternatifs d'intensités maxima croissantes, dans les conditions expérimentales exposées précédemment (6); on obtient ainsi la valeur du champ alternatif H_0 qui détruit la rémanence initiale, mais avec une indétermination relativement forte, car la pente de la courbe de désaimantation devient très faible au voisinage du champ H_0.

Les résultats suivants apparaissent immédiatement :

1° Le champ Hr est pratiquement indépendant du temps qui s'écoule entre la suppression du champ et le début de la désaimantation;

2° Pour un champ magnétisant donné, et pour des temps t d'application dépassant la minute, le champ H_0 de désaimantation varie linéairement en fonction de $\log t$ (*fig.* 1);

3° Pour des champs magnétisants croissants, l'effet relatif est de plus en plus faible : le temps d'action du champ continu augmente relativement beaucoup plus la dureté de l'aimantation de traînage pour les champs faibles que pour les champs forts ;



4° Les essais ayant porté sur quatre roches volcaniques assez différentes, ils ont permis d'observer cette propriété importante : les champs H_0 sont, toutes choses égales, indépendants de la roche, comme le montre la figure 1 sur laquelle les résultats des essais correspondant à chacun des quatre échantillons sont représentés par des signes différents.

Dans le domaine du paléomagnétisme, le traînage est relatif aux champs faibles (le champ terrestre est de 0,5 Oe environ) et aux temps longs (périodes géologiques parfois). Si la loi de linéarité entre l'aimantation de traînage et le logarithme du temps d'application reste valable pour les très longues durées, l'étude du réseau de droites ci-dessus permet de déterminer par extrapolation, vers les champs faibles et vers les temps longs, la résistance particulièrement forte aux champs alternatifs des rémanences acquises par traînage; s'il est possible de tenir compte ainsi de l'effet de traînage, on peut espérer mieux isoler les autres aimantations rémanentes que peuvent porter ces roches.

(1) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 876 et *Ann. Inst. Phys. Globe*, 16, 1938, p. 157-302 (*voir* § 90 et 91).

(2) *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99-136 et *Phil. Magn.*, Suppl., 4, 1955, p. 191-243.

(3) *Thèse de Docteur ès sciences*, Grenoble, 1950.

(4) *Thèse de Docteur ès sciences*, Grenoble, 1953.

(5) F. RIMBERT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 890.

(6) E. THELLIER et F. RIMBERT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1399.

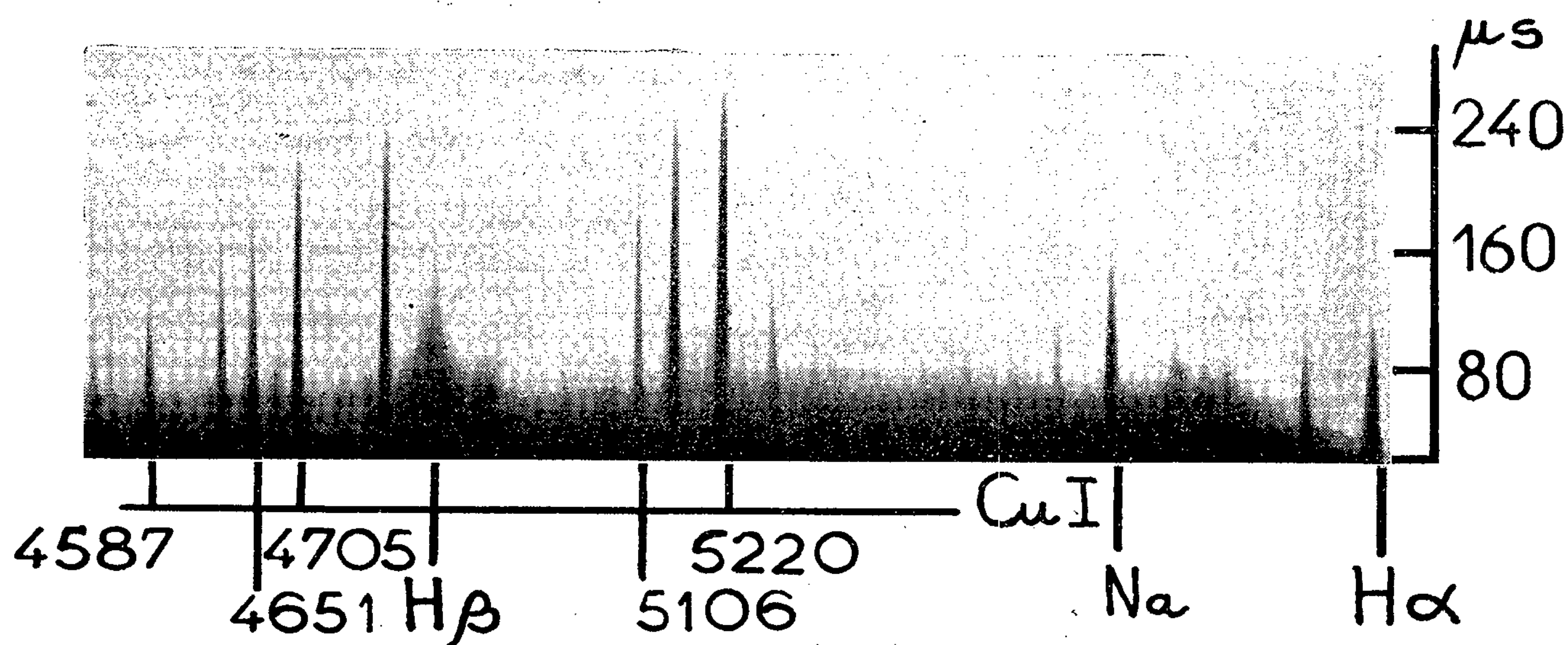
SPECTROSCOPIE. — *Processus de disparition des électrons pendant la phosphorescence dans l'argon.* Note (*) de MM. **CLAUDE JOSLET**, **SCHAME WENIGER** et Mme **RENÉE HERMAN**, présentée par M. Jean Cabannes.

De nombreux travaux avaient déjà été consacrés à la recherche de processus responsables de la disparition des électrons dans un gaz préalablement ionisé par une décharge électrique. Les résultats obtenus par différentes méthodes fournissent, pour les coefficients de recombinaison α, des valeurs numériques qui n'ont pas le même ordre de grandeur. Par exemple, pour l'argon, après une excitation par impulsions en haute fréquence, on trouve la valeur $\alpha = 3.10^{-7}$ cm^3.s^{-1}, tandis qu'une décharge condensée donne $\alpha = 10^{-13}$ cm^3.s^{-1}. Une telle divergence ne peut provenir que du fait que l'on observe, dans les deux cas, des phénomènes entièrement différents (1).

Au cours d'une étude systématique de la phosphorescence des gaz, préalablement excités par une décharge condensée, nous avons eu la possibilité de remesurer le taux de disparition des électrons dans l'argon. Les valeurs de la concentration en électrons étaient fournies par la largeur des raies de Balmer de l'hydrogène. La figure ci-dessous montre un spectre obtenu sous pression atmosphérique. L'hydrogène atomique vient de la dissociation de la vapeur d'eau présente dans le gaz. L'excitation est obtenue par la décharge, entre deux électrodes de cuivre, d'un condensateur de 2,5 μF, chargé sous une tension continue de 15 000 V. Le spectre émis est photographié à l'aide d'un spectrographe du type « prisme objectif » à miroir tournant (2). L'étude photométrique de ce spectre (*fig.* 1) permet de déterminer l'intensité des raies du cuivre et le contour des raies d'hydrogène.

La variation avec le temps de l'intensité des raies métalliques montre que, dans nos conditions expérimentales, la température électronique n'atteint l'équilibre thermodynamique qu'après 100 ou 150 μs, suivant la raie considérée (3). Ce fait se retrouve lorsque l'on mesure le coefficient de disparition des électrons en fonction du temps, à l'aide des raies de Balmer. A 50 μs de la fin de la décharge, le coefficient de recombinaison apparent est de 7.10^{-14} cm^3.s^{-1}, alors qu'à 130 μs, il est de 10^{-12} cm^3.s^{-1}. Ces valeurs sont voisines des coefficients de recombinaison radiatifs de l'hydrogène atomique (4). Ainsi, dans la première phase de la phosphorescence, la disparition des électrons est due essen-

tiellement à la capture des électrons par les ions H^+. Ces coefficients sont nettement plus grands que ceux relatifs au cuivre atomique. Le spectre de celui-ci est émis dans la dernière phase de la phosphorescence et correspond au processus $Cu^+ +$ électron $\rightarrow Cu + h\nu$. Le coefficient de recombinaison correspondant est probablement inférieur à $10^{-12}\ cm^3 . s^{-1}$, pour les électrons d'énergie cinétique de 0,02 ev.



Le spectre ci-dessus a été comparé à ceux obtenus, dans les mêmes conditions expérimentales, avec l'hydrogène pur ou l'oxygène pur sous pression atmosphérique. Ces deux molécules sont électronégatives et l'on doit s'attendre à observer un coefficient de recombinaison beaucoup plus grand que dans l'argon. C'est bien ce que l'on observe. Toutefois, il existe une différence considérable entre l'oxygène et l'hydrogène. Le coefficient de recombinaison de ce dernier est beaucoup plus grand que ceux de l'argon et de l'oxygène, au point que la durée de phosphorescence de l'hydrogène ne dépasse guère une dizaine de microsecondes, dans nos conditions expérimentales.

En résumé, les mesures des coefficients de recombinaison radiatifs dans une atmosphère d'argon montrent que, pour tirer des conclusions sur le mécanisme de la disparition des électrons dans un gaz préalablement ionisé, il est nécessaire de connaître la composition du gaz ionisé et le spectre émis en phosphorescence. L'étude quantitative faite jusqu'à présent sur des étincelles condensées ne confirme pas l'existence de coefficients de recombinaison anormalement grands, comme ceux trouvés par l'emploi d'impulsions en haute fréquence.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) M. A. BIONDI et S. C. BROWN, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1700; M. A. BIONDI, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 730; H. N. OLSEN et W. S. HUXFORD, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 922.

(2) F. RIMBERT, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 638.

(3) *Cf.* M. BAYET, *Thèse*, Paris, 1951.

(4) H. S. W. MASSEY et E. H. S. BURHOP, *Electronic and ionic impact phenomena*, Oxford, 1952.

SPECTROSCOPIE. — *Sur quelques nouvelles observations concernant le spectre de raies de l'exciton dans* CuI. Note de MM. **Serge Nikitine**, **René Reiss** et **Guy Perny**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les diverses expériences que nous avons effectuées depuis un an ont permis de découvrir des spectres de raies dont certaines sont régulièrement reproductibles; d'autres, par contre n'apparaissent pas régulièrement. Les facteurs qui conditionnent l'apparition de ces raies ne semblent pas simples à mettre en évidence.

De nouvelles expériences sur le spectre d'absorption de CuI à la température de l'hélium en ébullition nous ont permis de mettre en évidence des faits nouveaux. Nous nous proposons de récapituler dans cette Note les résultats obtenus et déjà publiés, en même temps que des résultats nouveaux obtenus récemment.

Nous avons étudié trois sortes de lames de CuI :

a. des lames fondues entre deux supports de verre et comprimées à la solidification, de façon à en réduire l'épaisseur au maximum. Il est à noter que le mode de préparation de ces lames introduit certainement des tensions dans le cristal et peut-être des trempes.

b. des lames de différentes épaisseurs déposées par sublimation dans le vide sur un support chauffé.

c. des lames préparées comme dans *b*. et recuites ensuite dans le vide, de façon à permettre une recristallisation qui souvent était visible à l'œil nu.

Il est à noter que, dans toutes ces préparations, la substance ayant été chauffée dans le vide a pu se décomposer quelque peu, par exemple par évaporation de l'iode.

Des lames fondues nous avaient permis d'observer (1) un spectre de doublets que nous avons suggéré de classer en deux séries

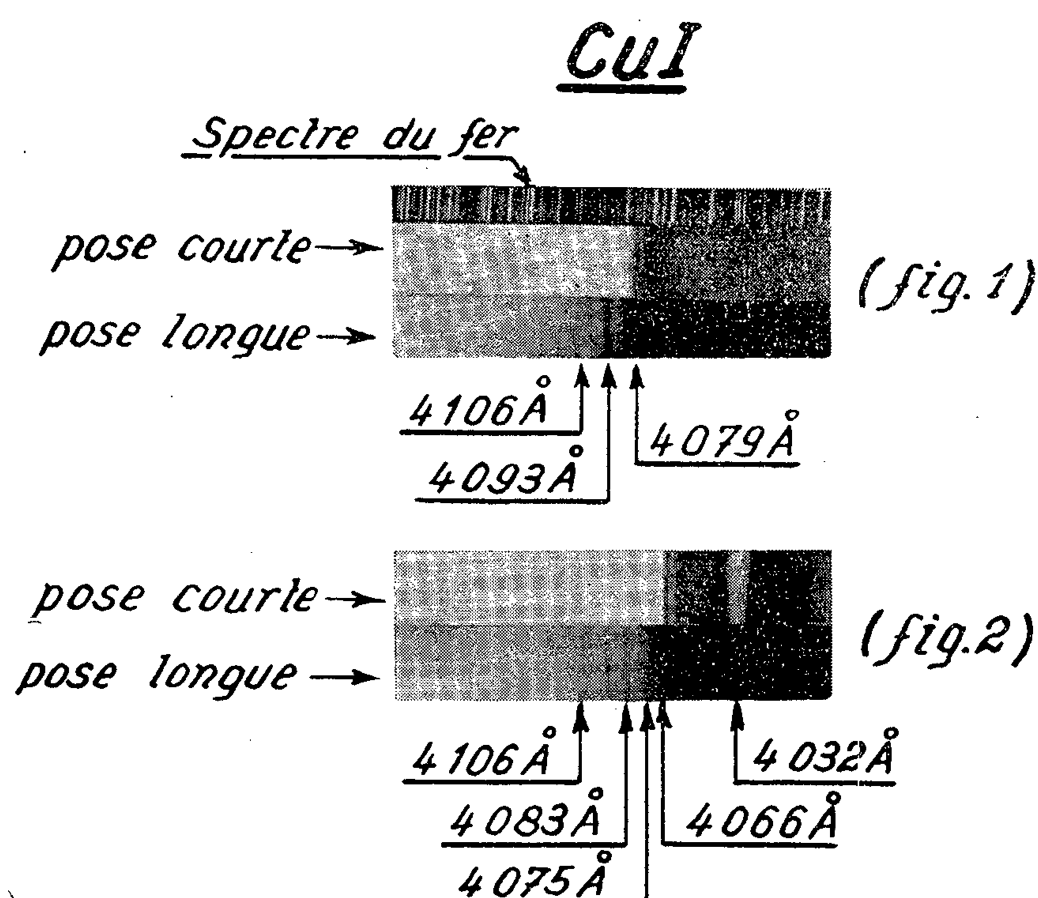
(I)	$\lambda = 4106$ Å,	4083 Å,	4075 Å,	4069 Å,
(II)	$\lambda = 4102$ Å,	4079 Å,	......,	4064 Å,

suivies d'un fond continu interrompu par une lacune d'absorption vers 4032 Å.

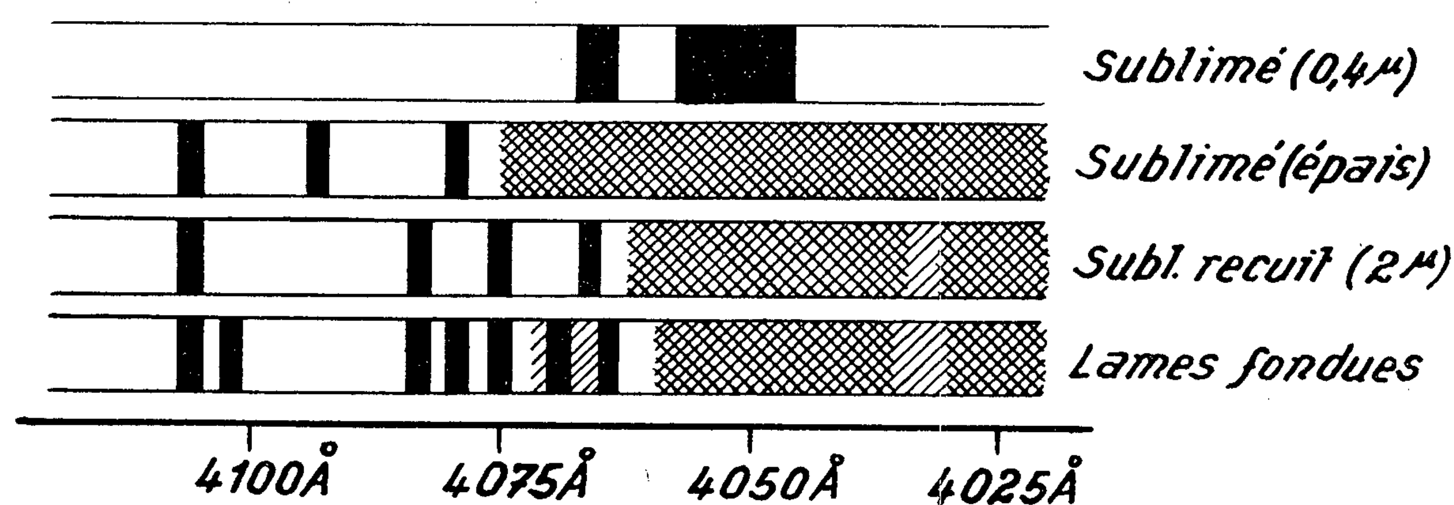
Une autre lame fondue, probablement plus épaisse que les précédentes, récemment étudiée, n'a fait apparaître que la raie 4106 Å, suivie d'une raie nouvelle ($\lambda = 4093$ Å) qui ne se classe dans aucune des deux séries précédentes et d'un fond continu d'absorption débutant vers 4080 Å.

Une lame sublimée de quelques microns d'épaisseur nous a permis d'observer la raie 4106 Å (première raie de la série I), la raie 4093 Å déjà obtenue avec la lame fondue épaisse et la raie 4079 Å (deuxième raie de la série II). Un fond continu apparaît à partir de 4076 Å et s'étend vers les plus courtes longueurs d'onde. Ces phénomènes sont visibles sur les photographies ci-jointes (*fig.* 1); deux poses différentes ont été nécessaires pour que toutes les raies soient visibles sur la reproduction.

Une lame sublimée très mince (environ 0,4 μ) nous avait permis d'observer ([2]) une raie fine (4051 Å) suivie d'une raie large (4065,6 Å). Les bords de ces raies correspondent peut-être aux limites des séries I et II.



(fig. 3). — Récapitulation graphique des principaux spectres observés.



Les raies 4106 et 4093 Å déjà obtenues avec une lame fondue et une lame sublimée, ont également été obtenues récemment avec un échantillon sublimé et recuit, de quelques microns d'épaisseur. Ces raies étaient suivies d'un fond continu vers les courtes longueurs d'onde débutant vers 4084 Å.

Une lame sublimée et recuite, d'environ 2 μ d'épaisseur nous a permis d'observer trois raies d'absorption appartenant à la première série de doublets (4106, 4083 et 4075 Å), ainsi que les deux raies (4065,6 et 4051 Å), dont les bords correspondent peut-être aux limites des deux séries. Un minimum d'absorption ($\lambda = 4032$ Å) a également été observé, suivi d'un fond continu

d'absorption. Le spectre obtenu avec cette lame est reproduit (*fig.* 2); deux poses ont également été nécessaires pour que tous les phénomènes soient visibles sur la reproduction.

Ces expériences montrent que la raie 4106 Å apparaît quand l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns, quel que soit le mode de préparation. Les raies 4065 et 4051 Å se séparent lorsque l'épaisseur est inférieure à 2 μ, indépendamment du mode de préparation mais sont noyées dans un fond continu pour des lames plus épaisses. Toutes les autres raies que nous avons observées ne sont pas régulièrement reproductibles, les facteurs causant leur apparition n'ayant pu être mis en évidence jusqu'à présent. Elles ont toutefois une fréquence bien déterminée, ce qui montre que l'étude du spectre d'une lame pourra être un moyen d'observation très sensible du facteur qui provoque l'apparition d'une de ces raies (trempe, dislocations ou tensions internes, lacunes d'iode). Une récapitulation graphique des résultats décrits ci-dessus est reproduite sur la figure 3.

L'étude des spectres par réflexion à la température de l'azote liquide nous a permis de retrouver, quelle que soit l'épaisseur de la lame, un maximum de réflexion plus où moins large, s'étendant de 4 072 à 4 048 Å, suivi d'un minimum quasi nul (rayons manquants) vers 4 044 Å ([3]). Ces phénomènes sont également indépendants du mode de préparation des lames. Toutefois, le maximum de réflexion présente une structure fine pour des épaisseurs de l'ordre du demi-micron. Ce dernier résultat a été obtenu également à la température de l'hydrogène liquide ([2]), sans modification aux erreurs d'expérience près.

Enfin, une expérience toute récente nous a permis d'observer à la température de l'azote liquide, une luminescence avec l'échantillon sublimé et recuit de 2 μ d'épaisseur excité en lumière de Wood. Nous avons obtenu des raies larges dont le centre de gravité se situe vers 4 160, 4 106 et 4 093 Å et un ensemble de raies fines ($\lambda = 4\,078,3$; $4\,071,3$; $4\,066,2$; $4\,059,4$ et $4\,050,2$ Å).

L'étude du spectre de luminescence est en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

([1]) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 629.
([2]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1588.
([3]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 238.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur la disparition de l'effet de couronne positif dans l'air comprimé.* Note (*) de M. **André Boulloud**, transmise par M. Louis Néel.

Vérification quantitative, à l'aide de mesures en champ cylindrique, de la théorie attribuant la disparition de l'effet de couronne positif sous les fortes pressions au fait que la tension appliquée permet alors la formation d'une étincelle avant que le détachement d'électrons fixés sur des molécules du gaz fournisse en nombre suffisant les germes nécessaires à l'amorçage d'une décharge.

Dans l'air et dans la plupart des autres gaz, l'effet de couronne positif cesse d'être observable quand la pression dépasse une certaine valeur ([1]). Un travail antérieur nous a conduits à attribuer ce phénomène à la pénurie d'électrons libres au voisinage de l'anode sous les fortes pressions ([2]), le champ électrique étant alors insuffisant pour provoquer le détachement des électrons fixés sur des molécules du gaz. Dans ces conditions, l'amorçage d'une décharge est tributaire du très petit nombre d'électrons formés dans la région où le champ est suffisamment intense pour qu'ils restent libres et les conditions de propagation d'une étincelle sont déjà satisfaites dès l'apparition d'un germe utile.

Pour vérifier quantitativement cette théorie, nous avons étudié dans l'air comprimé les décharges entre les fils de cuivre de 0,18 à 1 mm de diamètre et un cylindre coaxial de laiton de 8 mm de diamètre intérieur. Les extrémités de ce cylindre étaient convenablement profilées. La haute tension continue négative était appliquée au cylindre. Nous avons obtenu des résultats identiques en plaçant dans l'enceinte d'essais soit de l'anhydride phosphorique, soit des solutions concentrées de potasse et d'iodure de potassium, ces dernières en vue de prévenir les effets agressifs de l'ozone et des composés oxygénés de l'azote.

Quand la pression diminue, des canaux prédisruptifs commencent à apparaître à l'oscillographe cathodique entre les étincelles, même en l'absence d'ionisation artificielle. La pression continuant à baisser, les canaux amorcent des trains de décharges de plus en plus longs, mais nettement séparés dans le temps (effet de couronne intermittent). L'effet de couronne permanent résulte enfin de l'allongement de ces trains et surtout de leur réallumage quasi instantané. L'irradiation de l'enceinte par les rayons γ du radiocobalt a pour effet de multiplier considérablement les impulsions de courant pour les tensions légèrement inférieures au seuil de l'effet de couronne permanent et de permettre l'observation de canaux jusqu'à des pressions nettement plus élevées. Elle est sans influence sur la valeur de la pression P_m au-dessus de laquelle l'effet de couronne permanent cesse d'être observable.

Au seuil de l'effet de couronne permanent, le quotient E/p du champ électrique E exprimé en volts par centimètre par la pression exprimée en millimètres de mercure prend à la surface du fil des valeurs comprises entre 91,5 et plus de 100, suivant les expériences, sous la pression P_m (tableau).

Aux pressions inférieures, ce quotient croît quand la pression diminue. Or la condition de détachement des électrons à partir des ions négatifs est, d'après Loeb, $E/p \geqq 90$ dans l'air et dans l'oxygène ([3]). La vérification de la théorie paraît donc satisfaisante.

d (mm)	0,180	0,198	0,34	0,59	0,962
P_m (kg/cm² absolus)	9	8	5,5	2,5	2
P_1 (kg/cm² absolus)	11	10	8	8	7
$\frac{E_0}{p}$ (volts/cm/mm de Hg)	93,4	93,7	92,8	106,6	92,7

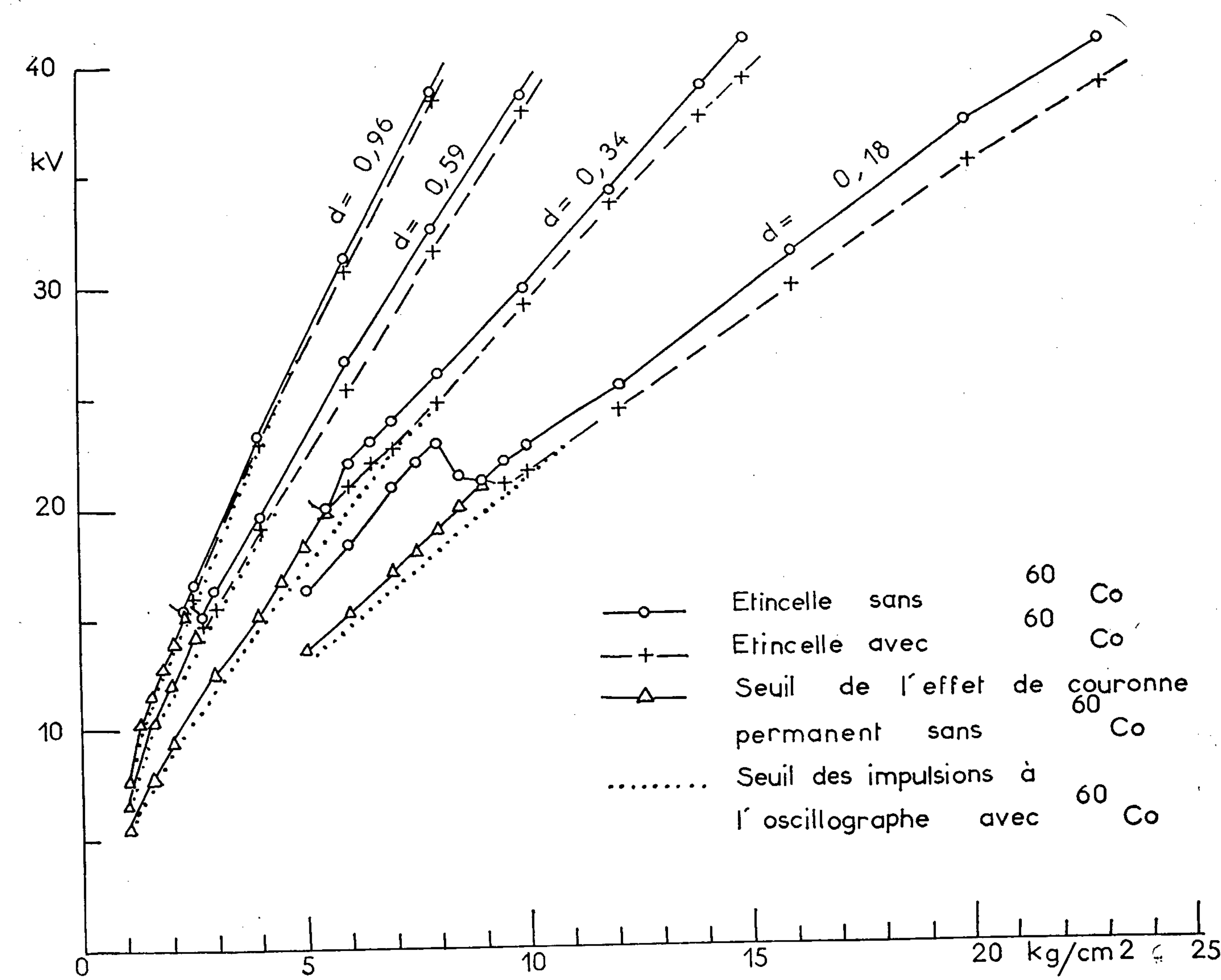
d, diamètre du fil;

P_m, pression maximum pour laquelle on peut observer la décharge en couronne permanente;

P_1, pression maximum pour laquelle on peut observer avant l'étincelle des impulsions à l'oscillographe en utilisant une source d'ionisation artificielle;

$\frac{E_0}{p}$, quotient de l'intensité du champ électrique à la surface du fil par la pression au seuil de la décharge en couronne entretenue sous la pression P_m.

Le calcul par intégration graphique du facteur de multiplication $\exp\int \alpha\, dx$ d'un électron entre un point éloigné et la surface du fil conduit, quelle que soit la pression, à des valeurs supérieures à 10^4, tant au seuil de la décharge en couronne entretenue que pour l'amorçage des étincelles.



Courbes relatives aux décharges entre un fil positif et un cylindre coaxial de 8 mm de diamètre dans l'air comprimé. d, diamètre du fil en millimètres. Les pressions sont exprimées en kilogrammes par centimètre carré.

Au seuil de l'effet de couronne permanent, sous la pression P_m, ce facteur devient très petit (inférieur à 20 et même à 10) entre un point où $E/p = 90$ et le fil. Si, dans ces conditions, on peut attribuer à des électrons fortuits l'amorçage des trains constituant la décharge en couronne intermittente et à la photoionisation du gaz leur développement et leur entretien, le réallumage quasi instantané en cas d'extinction accidentelle qui caractérise le seuil de la décharge permanente ne peut se concevoir sans faire intervenir une émission considérable de la cathode. Le fait que la tension seuil de la décharge entretenue se relève quand, après un long service, la cathode est oxydée et enduite de poussières confirme ce point de vue. Dans ce cas, la tension d'amorçage des étincelles sous les pressions élevées est elle-même accrue. Avec une cathode très sale, on peut même observer la disparition complète de la décharge en couronne permanente, l'étincelle n'étant plus précédée aux faibles pressions que d'une succession irrégulière de violentes impulsions.

Rappelons enfin que la condition de détachement des électrons, $E/p \geqq 90$, obtenue à partir de mesures effectuées dans l'oxygène (4), n'est probablement qu'approchée dans le cas de l'air.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) H. C. POLLOCK et F. S. COOPER, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 170.

(2) A. BOULLOUD, *Rev. Gén. Électr.*, 64, 1955, p. 283.

(3) L. B. LOEB, *Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases*, J. Wiley and Sons, New-York, réimpression 1947, p. 521.

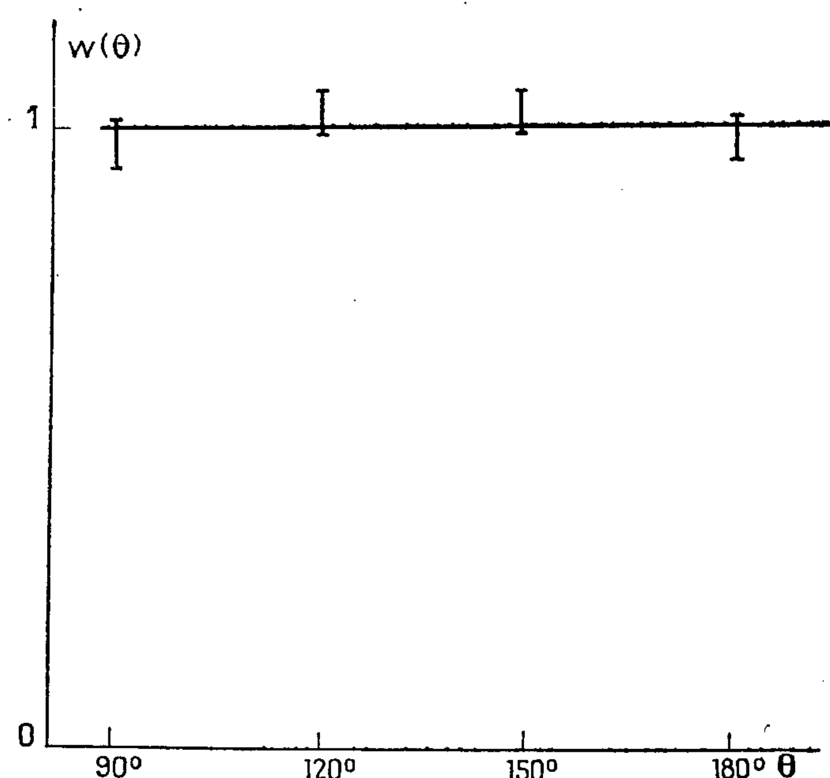
(4) L. B. LOEB, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 684.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélation angulaire proton-γ dans la réaction* $^{10}B(d, p)^{11}B$. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **André Gallmann**, **Michel Croissiaux** et **Raymond Armbruster**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons mesuré la corrélation angulaire $p - \gamma$ pour le niveau de 2,14 MeV du ^{11}B avec un spectromètre à coïncidence, décrit précédemment (1). Une cible isotopique de ^{10}B a été bombardée par des deutons de 1200 keV. Les mesures ont été faites dans un plan perpendiculaire à la direction des deutons incidents, le compteur de protons étant fixe. L'appareillage ne comptait que les coïncidences dues à la transition par le niveau de 2,14 MeV. [Le canal proton ne détectait que les protons aboutissant à ce niveau, le canal γ était établi sur le photopic de 2,14 MeV (1).] Le temps de résolution du circuit rapide a été amélioré ($\tau = 0,8.10^{-8}$ s), ce qui nous a permis, malgré le taux de comptage élevé du compteur γ, d'obtenir une valeur satisfaisante pour le rapport coïncidences vraies sur coïncidences fortuites.

Dans une expérience préliminaire, afin de vérifier notre appareillage, nous avons mesuré la corrélation angulaire $\gamma-\gamma$ du ^{60}Co en ne détectant chaque γ que par son photopic. Le résultat était en parfait accord avec la courbe bien connue de la transition 4(E2) 2(E2) 0.

La corrélation angulaire proton-gamma de la réaction $^{10}B(d, p)^{11}B$ a été trouvée isotrope (*fig.*) dans les limites des erreurs statistiques, soit de $\pm 3,5$ %. J. Thirion (²) avait déjà trouvé que le rapport des coïncidences entre 90 et 180° était égal à 1 pour une énergie de deutons incidents de Ed = 600 keV.



Corrélation angulaire $p-\gamma$ du niveau de 2,14 MeV de $^{10}B(d, p)^{11}B$.

La réaction se fait aussi bien par formation de noyau composé que par trappage (« stripping ») (³). Ces deux phénomènes interfèrent entre eux; dans l'état actuel de la théorie il n'est pas possible d'analyser le résultat par une formule de corrélation angulaire qui tiendrait compte de cette interférence.

Le niveau fondamental du ^{11}B a un spin $J = 3/2$. Un spin $J = 3/2$ pour le niveau de 2,14 MeV avec un rayonnement quadrupolaire de 2,14 MeV pourrait expliquer l'isotropie de la corrélation (⁴). Ce cas paraît pourtant très improbable; en effet, quelle que soit la parité du niveau de 2,14 MeV, la transition a peu de chance d'être quadrupolaire pure.

La corrélation isotrope peut s'expliquer par la valeur 1/2 du spin du niveau de 2,14 MeV. Cette valeur, proposée par d'autres auteurs (²), (⁵), est celle prévue par le modèle en couches.

(*) Séance du 7 mai 1956.

(¹) S. Gorodetzky, A. Gallmann, M. Croissiaux et R. Armbruster, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1743.

(²) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2418.

(³) C. H. Paris, F. P. G. Valckx et P. M. Endt, *Physica*, 20, 1954, p. 573.

(⁴) G. B. Arfken, L. C. Biedenharn et M. E. Rose, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 89.

(⁵) G. A. Jones et D. H. Wilkinson, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 423.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sections efficaces d'absorption des protons de* 0,95 GeV *par les noyaux lourds et légers de l'émulsion photographique*. Note (*) de M. **Georges Philbert**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les valeurs des libres parcours moyens des protons de 1 GeV dans les émulsions G_5 normales et diluées permettent de déterminer les sections efficaces de réaction avec les noyaux légers (C, N, O) et lourds (Br, Ag).

Des émulsions diluées G_5 $4\times$ dont la composition est rappelée (tableau I) ont été exposées, par MM. Moon et Lock, au faisceau de protons de 0,95 GeV du synchrotron de Birmingham. Les traces de protons ont été suivies sur une

Tableau I.

Éléments	I.	Br.	Ag.	S.	O.	N.	C.	H.
Nombres atomes/cm³ ($\times 10^{-22}$)	$0{,}00_8$	$0{,}46_2$	$0{,}45_5$	$0{,}0_1$	1,40	0,63	2,32	4,36

longueur de 91,28 m et les phénomènes d'interactions nucléaires classés en trois catégories.

I. *Arrêts* (événements $0p$) : absorption du proton incident sans émission de particule chargée.

II. Phénomènes présentant l'aspect d'une *diffusion;* divisés en deux groupes suivant que l'angle θ des traces est supérieur à 5° ou compris entre 5° et 1° (limite de l'angle observable).

III. *Étoiles :* événements à n branches (np) avec $n \geqq 2$ ou à une branche dans lesquels les particules incidente et émergente n'ont pas même ionisation apparente.

Les nombres de phénomènes sont reportés dans le tableau II.

Tableau II.

Émulsion.	Longueur.	Arrêts.	Diffusions $1° < \theta < 5°$.	Diffusions $\theta > 5°$.	Étoiles. $1p$.	Étoiles. $2p$.	Étoiles. np.
$G_5 4\times$	91,28 m	3	74	26		37	140

1° *Libre parcours moyen relatif à l'absorption nucléaire dans l'émulsion* $G_5 4\times$. — L'interaction des protons de 1 GeV avec les noyaux se manifeste par des *absorptions* (réactions) et des *diffusions élastiques* dues à la diffraction de l'onde du proton et à l'action du champ coulombien.

Le calcul de la section efficace d'absorption exige la connaissance de la probabilité de diffusion puisque les deux types de phénomènes peuvent ne pas être susceptibles d'être distingués.

a. Nous admettons que les phénomènes de la catégorie II avec $1° < \theta < 5°$ sont tous des diffusions dues à la diffraction. Cette hypothèse est étayée, pour

les noyaux lourds par l'absence d'arrêts dans l'émulsion G_5 normale [*cf.* Lock [1]] et pour les noyaux légers par la faible probabilité observée de choc élastique nucléon-nucléon lié de type $p-p$, et par voie de conséquence (indépendance de charge) de type $p-n$ [G. Philbert [2]].

b. Les événements à aspect de diffusion pour lesquels $\theta > 5^\circ$ peuvent être, soit dus à la diffraction, soit des absorptions nucléaires. La théorie [3], dans l'approximation du noyau cylindrique, donne pour section efficace différentielle de diffusion provoquée par la diffraction

$$\frac{d\sigma_d(\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{\sigma_d}{\pi}\right)\frac{J_1^2(k_0 R \sin\theta)}{\sin^2\theta}; \tag{1}$$

$d\Omega$ est l'élément d'angle solide; k_0 le nombre d'ondes de la particule incidente; σ_d, section efficace totale de diffusion, est déterminée par

$$\sigma_d \approx \pi R^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2K^2R^2}\left[8e^{-KR}(1+KR) - e^{-2KR}(1+2KR) - 7\right]\right\},$$

R est le rayon nucléaire, $K = 3A\bar{\sigma}/4\pi R^3$ le coefficient d'absorption, $\bar{\sigma}$ la moyenne des sections efficaces de diffusion $p-n$ et $p-p$, A le nombre de masse du noyau.

Dans le cas des noyaux légers, (1) ne peut être qu'une approximation très grossière.

Avec $R = R_0 A^{1/3}$, où $R_0 = 1,3.10^{-13}$ cm et $K = 0,57.10^{-14}$ cm, les sections efficaces partielles de diffusion dans l'intervalle angulaire θ_1, θ_2 pour un noyau de masse A, soit $\sigma^A_{(\theta_1,\theta_2)} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} (d\sigma/d\theta)\, d\Omega$ sont

$$\sigma^{A=94}_{(5^\circ,10^\circ)} = 56.10^{-27}\ \text{cm}^2, \qquad \sigma^{A=94}_{(10^\circ,20^\circ)} = 22.10^{-27}\ \text{cm}^2,$$
$$\sigma^{A=14}_{(5^\circ,10^\circ)} = 23.10^{-27}\ \text{cm}^2, \qquad \sigma^{A=14}_{(10^\circ,20^\circ)} = 8.10^{-27}\ \text{cm}^2.$$

$A = 14$ et $A = 94$ sont les moyennes pondérées des nombres de masse des noyaux légers et lourds de l'émulsion.

Le nombre de « diffusions » observées avec $5^\circ < \theta < 8^\circ$ dans l'émulsion $G_5 4\times$ est très faible et suggère que, pour les noyaux de $A \approx 14$, le premier minimum de diffraction se trouve non pas à $\theta = \theta_m \approx 8^\circ$ comme le prévoit la théorie, mais à $\theta = \theta_m \leq 5^\circ$. Ceci conduit à corriger les valeurs des sections efficaces de diffraction et à admettre

$$\sigma^{A=94}_{(5^\circ,20^\circ)} = 78.10^{-27}\ \text{cm}^2, \qquad \sigma^{A=14}_{(5^\circ,20^\circ)} = 8.10^{-27}\ \text{cm}^2.$$

c. Sur une longueur de traces de 91,28 m dans l'émulsion $G_5 4\times$, 23 étoiles à deux branches doivent représenter des interactions $p-p$ libres [Lock [1] et al. Shapiro [4]].

Dans ces conditions, le libre parcours moyen pour l'absorption nucléaire d'un proton de 0,95 GeV par un noyau complexe de l'émulsion $G_5 4\times$ est

$$L_{G_5 4\times} = 53,7^{+4,4}_{-3,7}\ \text{cm}.$$

2° *Sections efficaces d'absorption des protons de* 1 GeV *par les noyaux légers et par les noyaux lourds.* — Elles se déduisent des valeurs de libre parcours dans l'émulsion normale [Lock et al.] (5) et dans l'émulsion diluée. Les probabilités de diffusion admises par Lock ont été légèrement modifiées de façon à les faire concorder avec nos hypothèses (1°, *b*).

Avec $L_{G_5 4\times} = 53,7^{+4,4}_{-3,7}$ cm et $L_{G_5\,nor} = 37,4^{+1,5}_{-1,9}$ cm nous obtenons les sections efficaces d'absorption :

$$\sigma_a^{A=14} = (219^{+45}_{-50})\,10^{-27}\,\text{cm}^2, \qquad \sigma_a^{A=94} = (1010^{+60}_{-60})\,10^{-27}\,\text{cm}^2.$$

3° *Discussion.* — Chen et col. (6) ont opéré des mesures d'absorption de protons de 870 MeV par la méthode des absorbants et une détection par compteurs. L'interpolation de leurs résultats pour $A = 14$ et $A = 94$ donne

$$\sigma_a^{A=14} = (230 \pm 25).10^{-27}\,\text{cm}^2, \qquad \sigma_a^{A=94} = (970 \pm 30).10^{-27}\,\text{cm}^2.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec les nôtres.

Les déterminations de Chen et col. sont basées sur une extrapolation de valeurs de transmission apparente obtenues en admettant dans le récepteur les particules émises dans des cônes d'angle θ, —variable— par rapport à la direction du faisceau incident. Deux hypothèses sont nécessaires.

a. La diffraction de l'onde du proton incident est représentée par (1).

b. L'émission de particules secondaires chargées rapides dans les réactions nucléaires est isotrope dans l'intervalle $0 < \theta < 20°$.

a et *b* sont compatibles pour les noyaux moyens et lourds. Pour Be et C elles ne le sont pas. La méthode suivie par Chen et col. en ce cas revient à conserver *b* et à rejeter *a*. Conserver *a* et modifier *b* en admettant que l'émission serait isotrope dans l'intervalle $10° < \theta < 0°$ seulement conduirait à une valeur $\sigma_a^{A=12} = 270.10^{-27}\,\text{cm}^2$ au lieu de $\sigma_a^{A=12} = 209.10^{-27}\,\text{cm}^2$. Notre détermination confirme l'extrapolation de Chen. L'anomalie relevée provient probablement au moins pour partie de l'absence de diffusions dues à la diffraction pour $5° < \theta < 7°$ que nous avons mentionnée plus haut.

Les valeurs des rayons nucléaires, au sens de Fernbach, Serber et Taylor (3) se déduisent de l'application de leur théorie. Exprimées à l'aide de la formule $R = R_0 A^{1/3}$ où R_0 est considéré comme un paramètre, elles conduisent à

$$A = 14 : \quad R_0 = (1,17_5{}^{+0,15}_{-0,16})\,10^{-13}\,\text{cm};$$

$$A = 94 : \quad R_0 = (1,27_5{}^{+0,03}_{-0,03})\,10^{-13}\,\text{cm}.$$

La moyenne pondérée de $\langle R_0 \rangle$ se déduisant de nos mesures et de celles de Lock est $\langle R_0 \rangle = (1,24_5{}^{+0,03}_{-0,03})\,10^{-13}$ cm, en très bon accord avec celle de Chen et col. $\langle R_0 \rangle = 1,25.10^{-13}$ cm.

(*) Séance du 23 avril 1956.

(1) W. O. LOCK, P. V. MARCH, H. MUIRHEAD et W. G. ROSSER, *Proc. Roy. Soc.*, A 230, 1955, p. 222.

(2) (A paraître).

(3) S. FERNBACH, R. SERBER et T. B. TAYLOR, *Phys. Rev.*, 15, 1949, p. 1352.

(4) A. SCHAPIRO, M. LEAVITS et F. F. CHEN, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 663 A.

(5) W. O. LOCK, P. V. MARCH et R. MC KEAGUE, *Proc. Roy. Soc.*, A 231, 1955, p. 368.

(6) F. CHEN, C. P. LEAVITS et A. M. SHAPIRO, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 857.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Méthode de détermination graphique d'un déphasage.* Note (*) de MM. **WLADIMIR PASKIEVICI** et **PHILIPPE PLUVINAGE**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans l'exploitation des courbes de sections efficaces différentielles de chocs nucléaires, se présente le problème de la détermination numérique d'un déphasage pour une forme donnée d'énergie potentielle V. Même si l'on se restreint aux forces centrales, il existe peu de fonctions $V(r)$ se prêtant à un calcul rigoureux. Le plus souvent, qu'on emploie la méthode de Born ou la méthode BJKW, il faut réaliser une intégration numérique pénible et le travail est considérable si l'on doit faire varier quelques paramètres. Il est avantageux, au moins dans le premier stade de la recherche, de disposer d'une méthode qui donne rapidement les déphasages avec une précision relative de quelques centièmes et facilite l'étude de la variation avec l'énergie du choc ou les paramètres du potentiel. Nous en exposons ici le principe pour une onde S, un potentiel sans singularité à l'origine, et une énergie de choc supérieure à $V(r)$ quel que soit r.

Soit μ la masse composée. Posons, suivant les notations habituelles,

$$k^2 = 2\hbar^{-2}\mu E, \qquad v(r) = 2\mu\hbar^{-2}V(r), \qquad u(r) = r\psi(r).$$

L'équation de Schrödinger du choc s'écrit

$$u'' + (k^2 - v)\,u = 0. \tag{1}$$

Les hypothèses sont les suivantes :

$$v(0) = -v_0, \qquad v(\infty) = 0, \qquad k^2 - v > 0.$$

Traçons la courbe représentative de $v(r)$ (*fig.* 1). Soit R_0 l'abscisse du point à partir duquel $v(r)$ est inférieure à une fraction donnée de v_0, aussi petite que possible. Le choix de cette fraction dépend de l'échelle du dessin. Il est facile de réaliser moins d'un centième. Nous négligeons les contributions apportées au déphasage δ_0 par les forces dans la région $r > R_0$. La région $r < R_0$ est divisée en N segments égaux à a et la courbe $v(r)$ est remplacée par un graphique en gradins d'ordonnées

$$v\left(\frac{1}{2}a\right), \quad v\left(\frac{3}{2}a\right), \quad \ldots, \quad v\left(\frac{2n+1}{2}a\right), \quad \ldots, \quad v\left(\frac{2N-1}{2}a\right),$$

limités par les droites d'abscisses o, a, $2a$, ..., Na. Sur le segment na, $(n+1)a$ l'équation (1) est remplacée par l'équation approchée

$$u'' + k_n^2 u = 0, \tag{2}$$

$$k_n^2 = k^2 - v\left(\frac{2n+1}{2}a\right). \tag{3}$$

Si u_n et u'_n sont les valeurs de la fonction d'onde et de sa dérivée à l'origine du segment, les valeurs u_{n+1} et u'_{n+1} à l'extrémité sont données par les formules de récurrence

$$\left\{\begin{array}{l} u_{n+1} = u_n \cos\omega_n + k_n^{-1} u'_n \sin\omega_n, \\ k_n^{-1} u'_{n+1} = -u_n \sin\omega_n + k_n^{-1} u'_n \cos\omega_n. \end{array}\right. \tag{4}$$

$$\omega_n = k_n a$$

Sur un second graphique (*fig.* 2), considérons le point P_n, de coordonnées u_n et $k_n^{-1} u'_n$. Les formules (4) montrent que le point $Q_{n+1}(u_{n+1}, k_n^{-1} u'_{n+1})$ se déduit de P_n par une rotation $-\omega_n$.

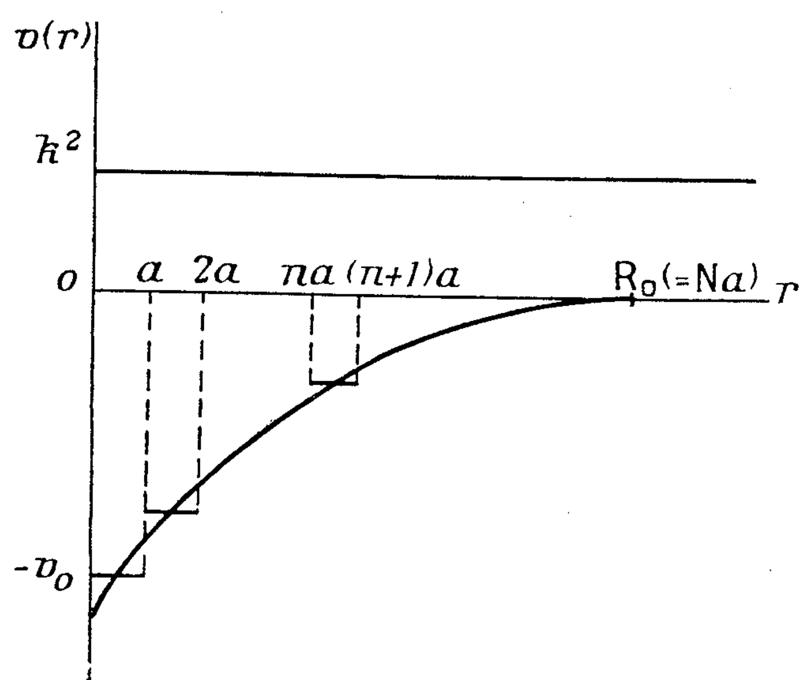


Fig. 1.

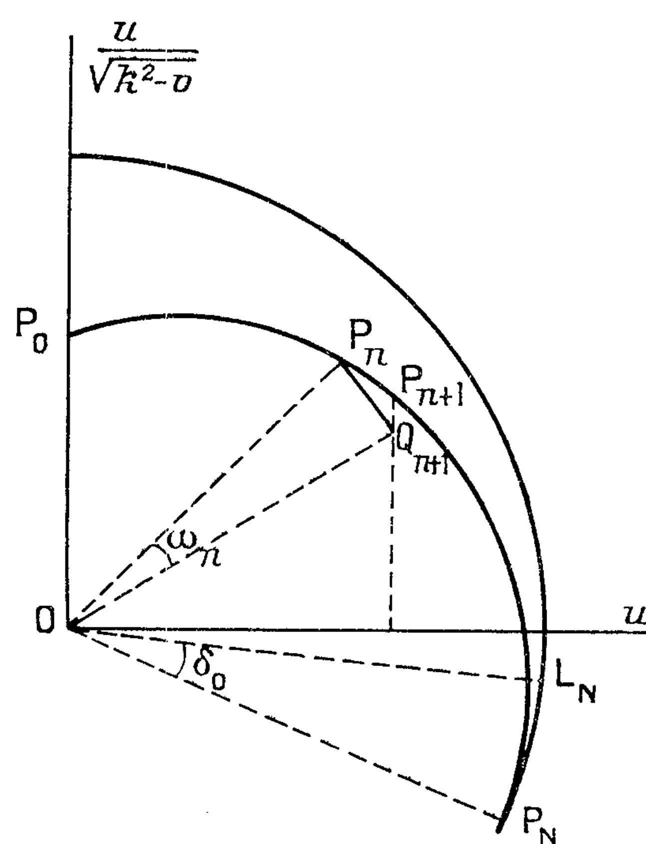


Fig. 2.

Pour passer au point $P_{n+1}(u_{n+1}, k_{n+1}^{-1} u'_{n+1})$ il suffit de multiplier l'ordonnée de Q_{n+1} par $k_n k_{n+1}^{-1}$. Les points P_n se placent sur une sorte de spirale qui, à partir de P_N, se confond pratiquement avec un cercle. Le point initial a pour abscisse zéro en raison de la condition de nullité de $u(0)$. Son ordonnée $k_0^{-1} u'_0$ peut être choisie arbitrairement puisque u n'est déterminé qu'à un facteur constant près. Pour la construction de la spirale des points P_n, il existe un nombre optimum N, car si N est trop petit la précision est mathématiquement trop faible tandis que si N est trop grand la précision graphique laisse à désirer. Pour obtenir la valeur approchée $(\delta_0)_g$ du déphasage δ_0, il suffit de retrancher de l'abscisse angulaire de P_N, l'abscisse angulaire du point représen-

tatif correspondant pour une particule libre d'énergie k^2 (point L_N du graphique)

$$(\delta_0)_g = \sum_{n=0}^{N-1} (k_n a + \varepsilon_n) - kNa. \tag{5}$$

La méthode a été essayée avec un puits exponentiel donnant une équation rigoureusement soluble

$$V(r) = -V_0 \exp\left(-\frac{2r}{b}\right).$$

Pour des valeurs de b égale à $2 . 10^{-13}$ cm et de E égale à 4 MeV, on a choisi deux profondeurs V_0 égales à 10 MeV et à 40 MeV. Les déphasages calculés d'après la formule exacte

$$\delta_0 = \arg \frac{J_{ikb}(\alpha b)}{\Gamma(1 - ikb)} \left(\frac{\alpha b}{2}\right)^{-ikb}, \qquad \alpha^2 = v_0 \tag{6}$$

sont respectivement 6°56′ et 36°00′. Les valeurs déterminées graphiquement en prenant 10 points de subdivision dans le premier cas et 15 dans le second sont 6°50′ et 37°00′. La précision du premier résultat paraît accidentelle. L'ordre de grandeur vraisemblable de l'incertitude est mieux indiqué par le second et se monte à 3 %.

(*) Séance du 7 mai 1956.

RADIOACTIVITÉ. — *Méthode de dosage de l'actinium par son dépôt actif.* Note (*) de Mlle **Marguerite Perey** et M. **André Hettler**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Une méthode de dosage de grande sensibilité a été mise au point permettant de doser 1/100e de μC d'actinium, au moyen du dépôt actif précipité en présence de plomb sous forme de sulfure. La valeur de l'activité du dépôt actif permet grâce à cet étalonnage de donner directement la valeur en millicurie d'un produit actinifère.

La détermination de la quantité d'AcK permet de doser de l'ordre de 2 μC d'actinium ([1]), ([2]) quel que soit l'état d'équilibre de ses dérivés, mais ne peut être effectuée sur des quantités de terres rares supérieures à 0,2 g. Nous avons été conduits à établir une méthode beaucoup plus sensible.

Mode opératoire. — Le produit actinifère, en équilibre avec ses dérivés, en solution 0,5 N, additionné d'acétate de plomb correspondant à 35 mg de sulfure, est traité à 50° par l'hydrogène sulfuré pendant 1 mn. Pour des volumes de 15 cm³ le précipité est centrifugé, pour des volumes supérieurs on filtre sur Buchner. Ce précipité est lavé 3 fois avec 1 cm³ de ClH 0,25 N, chaud et saturé de SH_2. Il est mis dans une coupelle en aluminium de 7 cm². Il pourra : soit être séché et mesuré à la chambre P_5, soit mis en solution nitrique,

amenée à 2 cm^3 et mesurée au compteur-cloche dans un dispositif expérimental identique à celui utilisé dans la méthode à l'AcK.

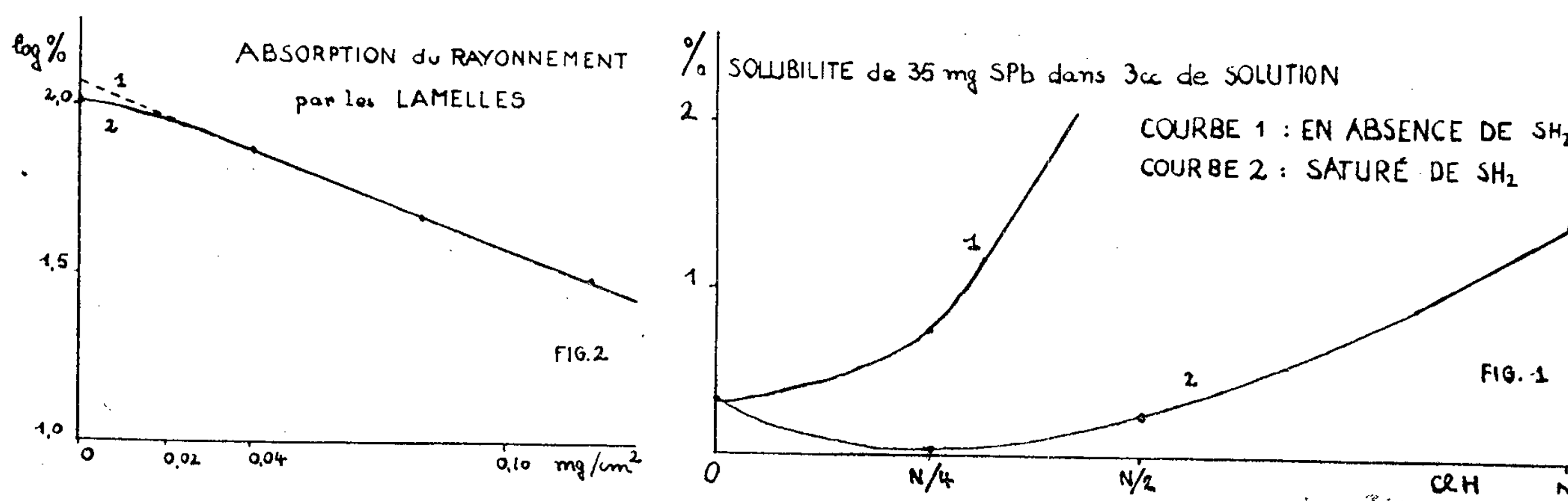
Dans les deux cas on suit la décroissance suivant la période de 36 mn d'AcB, lorsque AcC″ est à l'équilibre.

Quelques remarques s'imposent pour cette première partie du mode opératoire :

1° *Rendement de la précipitation et de la séparation de sulfure de plomb.* — Nous avons établi le rendement de la précipitation en opérant comme il a été dit plus haut. La valeur de 35 mg que nous avons adoptée, nous permet de faire des mesures à β 5 cm sans tenir compte de la self-absorption, avec des pertes très faibles lors des manipulations. Le rendement est de 99 ± 1 %.

Nous avons pu doser l'actinium dans des solutions contenant de 30 mg à 200 g d'oxyde de lanthane par litre. Ce dosage peut être fait sur des volumes allant jusqu'à 100 cm^3 avec des pertes inférieures à 3 %.

2° *Conditions de lavage du sulfure de plomb.* — L'expérience a montré (*fig.* 1) que, pour 3 cm^3 de solution 0,25 N, saturée de SH_2, seulement 0,07 ± 0,02 % du dépôt actif sont solubles.



3° *Détermination de l'adsorption.* — L'adsorption du RAc par le sulfure de plomb qui peut atteindre 40 % peut être abaissée à 0,01 % en lavant dans les conditions indiquées. Il ne reste que 0,001 % d'AcX et la quantité d'actinium adsorbée est nulle.

4° *Détermination du temps zéro.* — Le temps zéro (t_0) est le temps moyen de la durée de l'opération. Il est déterminé avec une incertitude de 30 s, ce qui fait une erreur de ± 1 % sur la valeur de l'activité rapportée à l'activité initiale à t_0.

Discussion des résultats. — La somme des erreurs expérimentales n'étant que de ± 2 %, nous avons pu faire l'étalonnage directement à l'aide de quatre produits actinifères.

La détermination de la valeur absolue de la quantité d'actinium a été faite à la chambre P_5 ([3]). Dans les conditions expérimentales données :

$$1 \text{ mC Ac} \rightarrow 7,1 \text{ U. E. S. } \beta 5 \text{ cm Ac} + \text{dérivés.}$$

1° *Dosage à* β 5 cm : Chambre P_5

TABLEAU I.

Masse mg.	Activité à l'équilibre avec correction de lamelle — U. E. S activité totale.	activité par mg.	Activité du SPb — U. E. S. sans corrections activité totale.	activité par mg.
3,5.......	0,0458 ± 2 %	$13,10.10^{-3}$	0,0362 ± 2 %	$10,35.10^{-3}$
10,5.......	0,136 ± 2	12,95	0,1095 ± 1,5	10,41
23,0.......	0,287 ± 2	12,50	0,232 ± 2,5	10,10
45,5.......	0,560 ± 2	12,31	0,460 ± 3,5	10,12
Total.......	Total	Moyenne	Total	Moyenne
82,5.......	1,0288	$12,5.10^{-3}$	0,8377	$10,15.10^{-3}$

Nous pouvons par conséquent établir la correspondance

1,029 ± 0,021 U. E. S. β 5 cm Ac + dérivés → 0,145 ± 0,014 mC Ac
» → 0,834 ± 0,042 U. E. S. β 5 cm d. a.

donc : 1 mC Ac ± 10 % → 5,77 U. E. S. β 5 cm dépôt actif ± 5 %.

2° *Dosage au compteur-cloche.*

TABLEAU II.

Nombre de centimètres cubes.	Activité totale (cm/mn).	Activité (μC Ac).	Activité par centimètre cube (c/mn).
1.................	5 780 ± 5 %	0,0645	5 780
1,5...............	8 750 ± 7	0,0967	5 830
2,5...............	13 700 ± 6,5	0,1610	5 480

Moyenne : 5 700 c/mn ± 3,5 %.

Le produit de 3,5 mg correspondant à 6,45 μC Ac a été mis en solution amenée à 100 cm³. Trois prélèvements ont été faits et dosés au compteur dans les conditions indiquées plus haut.

D'après ce tableau, nous pouvons conclure que

6,45 μC Ac → 570 000 c/mn ± 3,5 % (dépôt actif),

donc : 1 μC Ac ± 10 % → 88 400 c/mn ± 3,5 % (dépôt actif).

En considérant que 1 000 c/min à t_0 est la limite inférieure pour un bon dosage, nous pouvons par cette méthode doser des quantités égales ou supérieures à 1/100° μC Ac, ce qui correspondrait à $1,3.10^{-10}$ g Ac.

Remarques. — Nous avons essayé de rechercher les causes de l'écart entre les valeurs des activités à β 5 cm (tableau I).

1° *Équilibre.* — Séparé de l'actinium, le dépôt actif en équilibre de régime, émet 10 % plus de rayons que s'il est en équilibre radioactif avec l'actinium.

2° *Diffusion du support.* — Pour des raisons pratiques, le sulfure de plomb est mesuré dans des coupelles d'aluminium de 7 cm². Dans les conditions expérimentales (4 mg/cm²), l'activité mesurée sur aluminium est $9,1 \pm 0,2$ % plus faible que celle mesurée sur cuivre. D'après les formules données pour des sources sans matière, la correction serait de 18 % (3), (4).

3° *Absorption.* — Les produits de lanthane actinifère étaient scellés avec des lamelles de verre de 14/100 mm d'épaisseur. La courbe d'absorption du rayonnement β dans les lamelles est représentée par la figure 2. La correspondance entre le nombre mCAc et le nombre de U. E. S. β 5 cm Ac + dérivés, correction faite de l'absorption de la lamelle, a été faite (3) en extrapolant cette courbe à l'origine (courbe 1). Or, nous avons pu établir le début de la courbe avec du dépôt actif (courbe 2). En faisant cette extrapolation, nous donnons une valeur en U. E. S. supérieure de 9 % à la valeur réelle.

Il convient donc de bien spécifier les conditions dans lesquelles est déterminée la valeur en U. E. S. Ac + dérivés par rapport aux valeurs absolues en millicuries ou en Ra El. γ 1 cm Pb.

Aucune correction ne doit être faite pour la self-absorption. Toutes ces corrections n'interviennent d'ailleurs pas dans notre méthode de dosage.

Conclusion. — Cette méthode permet de doser l'actinium en équilibre avec ses dérivés jusqu'à 0,01 μC dans 20 g de terres rares, soit à une concentration 20 000 fois plus faible qu'au moyen de l'actinium K. Elle ne peut être appliquée directement sur des produits contenant du radium et du thorium.

(*) Séance du 14 mai 1956.

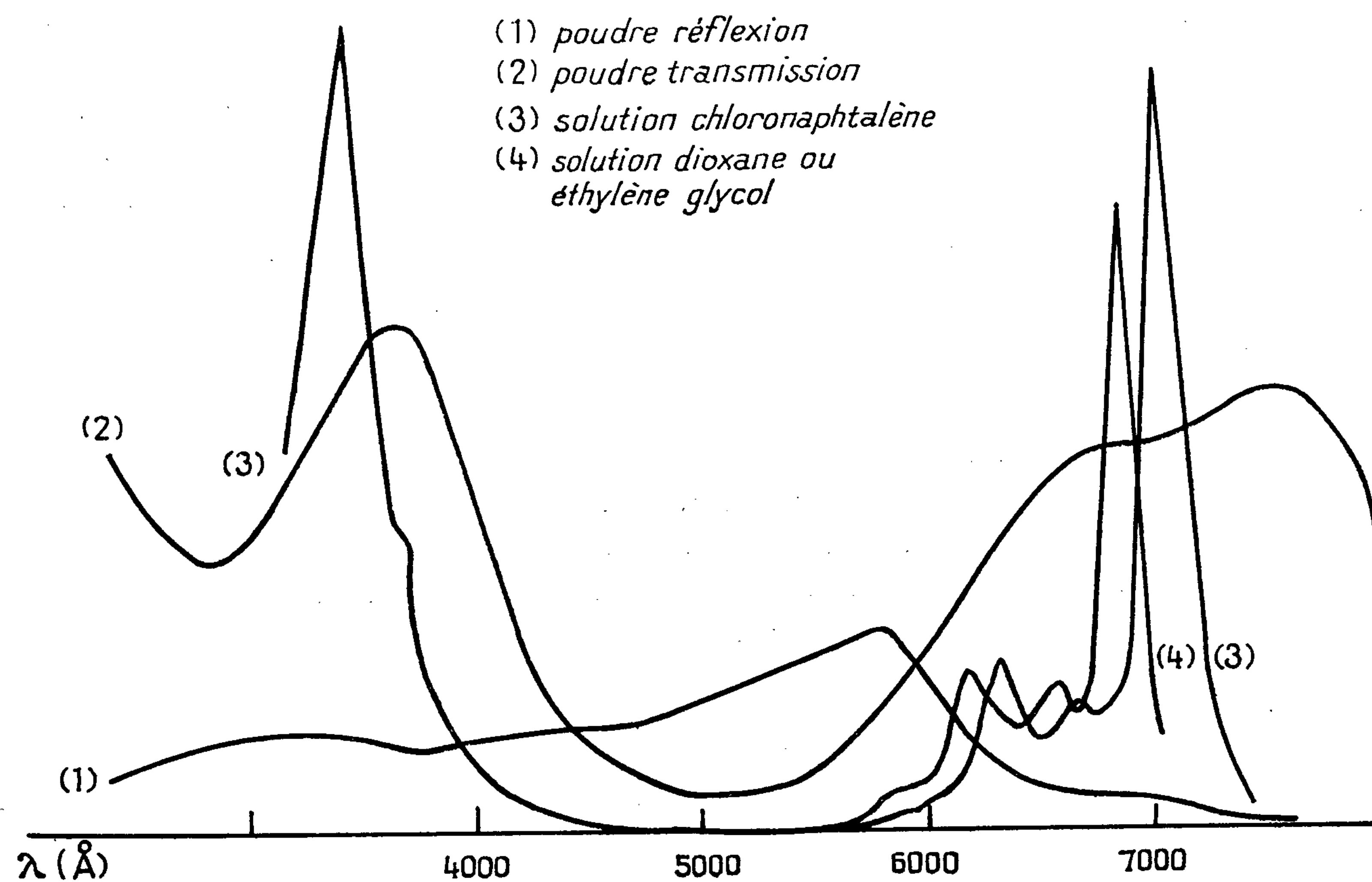
(1) M. Perey, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 797.
(2) M. Perey, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 953.
(3) M. Lecoin, M. Perey et Pompei, *J. chim. phys.*, 46, 1945, p. 158.
(4) Siri, *Isotopie Tracers and Nuclear Radiations*, p. 375.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption lumineuse de quelques phtalocyanines.* Note (*) de Mme **Denise Colaïtis**, présentée par M. Paul Pascal.

Les spectres d'absorption de pigments tétrapyrroliques du type tétrabenzoporphine, ou encore phtalocyanine, en solution, ont été décrits par Linstead et ses collaborateurs (1), (2). Ces auteurs ont noté la position des maxima pour de nombreux dérivés métalliques, et ont donné avec réserve certaines valeurs de coefficients d'extinction. Notre étude porte sur les chlorures de gallium et d'indium phtalocyanine, sur l'iodure d'indium phtalocyanine et sur les hydroxydes correspondants (3), en solution ou en poudre. Elle a pour but de rechercher l'influence de l'anion et du solvant sur l'absorption, et de donner la valeur approximative de quelques coefficients d'extinction. Les courbes de

l'absorption en fonction de la longueur d'onde ont été tracées point par point avec un spectrophotomètre électronique Jobin et Yvon. La position des bandes de faible intensité a pu être déterminée par comparaison avec les raies de l'arc au fer par photographie dans le visible sur un spectrographe de dispersion 50 Å/mm à 6 000 Å.

Les maxima d'absorption des cinq composés en solution dans le chloronaphtalène sont sensiblement situés aux mêmes longueurs d'onde. Il faut signaler que les dérivés de l'indium, hydroxyde, chlorure et iodure, doivent être assez fraîchement dissous, car il se produit avec le temps un changement de coloration du vert au jaune. Ce fait a été constaté avec d'autres dérivés soit abandonnés en solution ([4]) soit au cours d'action catalytique ([5]) soit lors de la formation de leuco dérivés ([6]). Nous nous proposons de revenir sur cette transformation.



Position des maxima (longueur d'onde en angströms).

Solution : dioxane ou éthylèneglycol...	6 840	6 550	6 160	5 940	5 730	(*)	–
» chloronaphtalène..........	7 000	6 680	6 290	6 050	5 850	3 650	3 420
Poudre (transmission)...............	7 500	–	6 800	–	–	–	3 700
» (réflexion)....................	5 800	3 200	–	–	–	–	–

(*) Il n'a pas été possible de déterminer la position des maxima, le solvant étant très absorbant et les solutions très diluées.

Les spectres d'absorption du chlorure de gallium phtalocyanine, en solution dans le chloronaphtalène, le dioxane et l'éthylène-glycol ont été comparés de

4000 à 6000 Å. On peut noter un déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde, lorsqu'on passe du premier solvant aux deux autres, et certaines différences dans l'intensité relative des bandes (*voir* figure). Le spectre de poudre par transmission est par contre décalé vers les grandes longueurs d'onde. Le spectre par réflexion est tout à fait différent.

Les dérivés étudiés possèdent la caractéristique générale d'insolubilité des phtalocyanines, qui rend la mesure des coefficients d'extinction assez délicate. Les valeurs suivantes, calculées pour des solutions dans le chloronaphtalène de l'ordre de 25 mg/l, soit 4.10^{-5} M, ne sont pas déterminées avec une grande précision.

λ (Å)..........	7 000	6 680	6 290	6 050	5 850	3 650	3 420
log ε...........	4,93	4,25	4,15	3,57	3,40	4,50	4,94

avec

$$\varepsilon = \frac{d}{cl};$$

d, densité d'absorption lue sur le spectrophotomètre;
l, longueur traversée en cm ($l = 0,1$ cm);
c, concentration (mol-g/l).

La figure ci-contre donne l'allure générale de l'absorption.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) J. S. Anderson, E. F. Bradbrook, A. H. Cook et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1151.

(2) G. E. Ficken et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4847.

(3) D. Colaïtis, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1026.

(4) A. H. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1083.

(5) A. H. Cook, *Ibid.*, 1938, p. 1845.

(6) E. I. du Pont de Nemours, U. S., **2.662.895**, 15 décembre 1953.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fibre* N *du polyéthylène*. Note (*) de MM. **Jean-Jacques Point** et **Georges A. Homès**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons de polyéthylène laminés et relaxés (fibres N) sont considérés comme constitués de fibres sphérolithiques parallèles. L'étude du gonflement de la fibre N et de l'évolution de ses diagrammes de diffraction de rayons X conduisent à un nouveau modèle des hauts polymères très cristallins à l'état solide.

La structure des fibres naturelles de polyéthylène a été étudiée précédemment en détail (1).

Des échantillons de polyéthylène laminés, et relaxés par chauffage à une température inférieure d'environ 2° au point de fusion, donnent au refroidissement des échantillons dont la texture d'orientation est identique à celle d'une fibre naturelle.

On peut penser que, puisque le traitement est effectué à une température à laquelle l'indice de cristallinité est pratiquement nul, on a au refroidissement des fibres sphérolithiques parallèles à une direction qui dépend de la texture d'orientation cristalline de laminage.

Il est possible qu'il s'agisse d'un phénomène de recristallisation.

Pour ne pas préjuger de ce point, nous désignons ces échantillons sous le nom de fibre N. L'axe de la fibre est perpendiculaire à la direction de laminage et est situé dans le plan de laminage. Le paramètre $\overline{b}$ de tous les cristaux de la fibre est sensiblement parallèle à l'axe, les chaînes moléculaires sensiblement perpendiculaires à l'axe de la fibre. Statistiquement, la texture d'orientation est de révolution autour de l'axe de fibre.

Ces fibres de dimensions macroscopiques sont plus faciles à étudier que les fibres naturelles. On a étudié :

a. le gonflement de la fibre par des gonflants extraréticulaires du polyéthylène. Le gonflement longitudinal est 10 fois plus faible que le gonflement transversal ;

b. sur des fibres N étirées (sous tension et en absence de tension) l'évolution de la texture d'orientation cristalline en fonction du degré d'étirage. Les cristaux tournent progressivement autour de leur direction [100]. Appelons θ_m l'angle moyen entre la direction [001] et l'axe d'étirage et $(1+\alpha)$ le rapport de la longueur de l'échantillon à sa longueur initiale. On a $1+\alpha=1/\sin\theta_m$;

c. l'évolution du diagramme de diffraction aux petits angles en fonction du degré d'étirage.

Pour une fibre N non étirée, les phénomènes de diffusion aux petits angles sont localisés dans le plan équatorial. Le maximum d'intensité diffusée n'est pas au centre du diagramme et correspond à une « distance de Bragg » égale à environ 200 Å.

Durant l'étirage, les taches équatoriales diminuent d'intensité, leur hauteur décroît et elles s'étalent en donnant une traînée sur l'équateur qui disparaît pour un degré d'étirage suffisant.

Pour une valeur suffisamment petite de θ_m (environ 30°), une nouvelle tache de diffusion apparaît à chacun des pôles du diagramme. Ce phénomène de diffusion apparaît totalement distinct du phénomène équatorial.

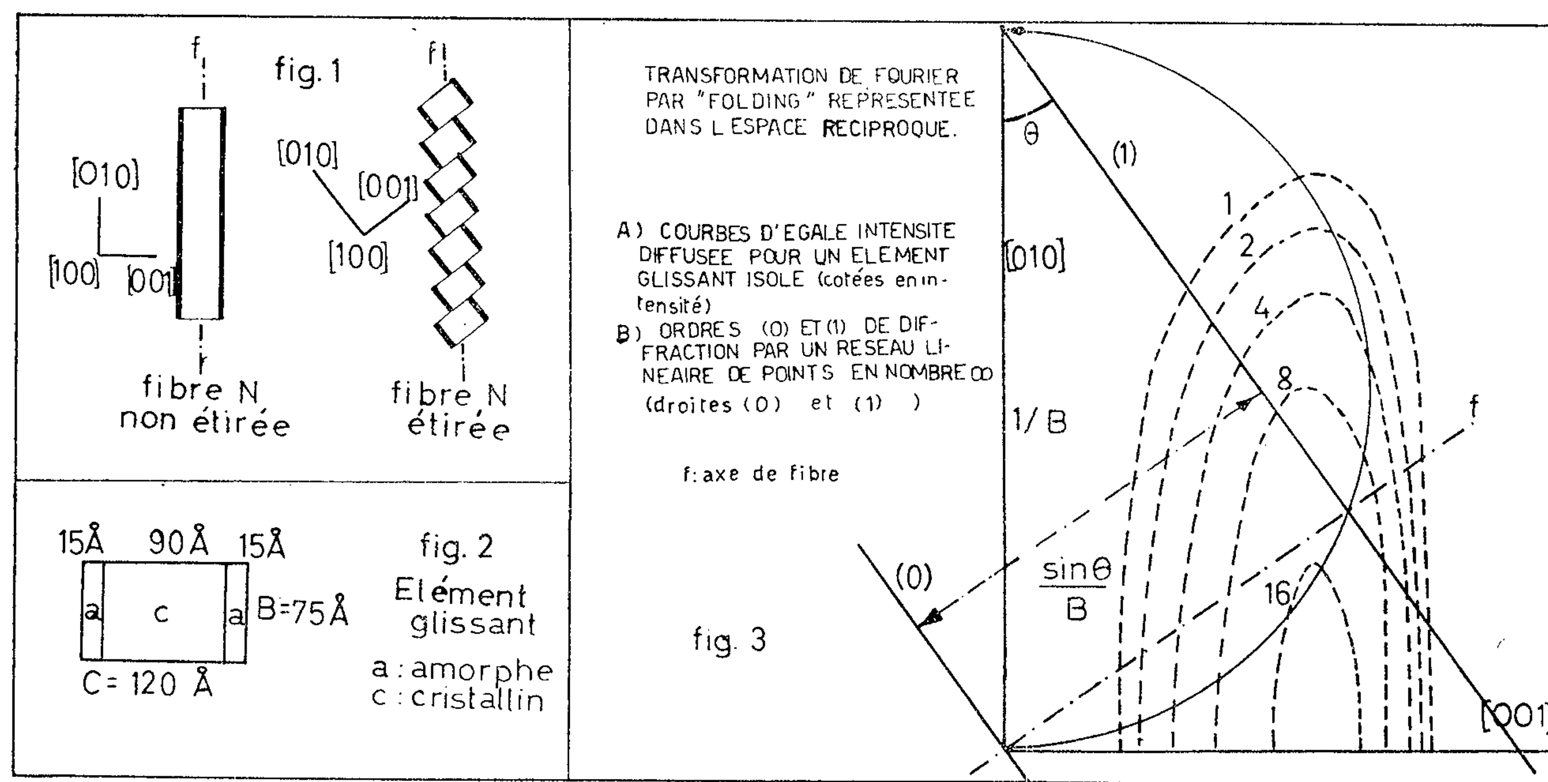
Pour une diminution nouvelle de θ_m, ces taches s'étalent latéralement de façon à donner deux taches de diffusion allongées parallèlement à l'équateur. Pour l'étirage maximum, on observe que l'intensité est maximum aux extrémités de ces taches.

On peut, à partir de ces différents résultats, proposer un nouveau modèle de la structure des hauts polymères très cristallins.

On sait que dans une fibre sphérolithique de polyéthylène, tous les cristaux ont leur paramètre $\overline{b}$ parallèle à l'axe de fibre, et que si l'on se déplace le long

de l'axe de fibre, on voit les cristaux tourner progressivement autour de l'axe de fibre. Ceci peut correspondre à deux modèles précédemment proposés ([2]) : faisceau de chaînes enroulées en hélice ouverte ou ruban plat tordu.

Seul le second de ces modèles permet de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux rapportés dans la présente Note.



Considérons des cristaux empilés les uns sur les autres, sans interposition de matière amorphe et constituant un ruban plat très long dans lequel l'axe [010] des cristaux est parallèle à l'axe du ruban et où les plans (100) de tous les cristaux sont parallèles. Si l'on tord ce ruban autour de son axe, on obtient le modèle proposé.

On peut, pour expliquer les résultats expérimentaux considérés ici, négliger cette torsion (le pas de la torsion est grand vis-à-vis des dimensions des cristaux) (modèle de la figure 1). Notons que :

a. la matière amorphe est disposée latéralement dans le modèle.

L'action d'un gonflant extraréticulaire est de produire un gonflement transversal du modèle plus grand que son gonflement longitudinal;

b. on peut rendre compte de la relation entre l'allongement et l'angle θ_m en imaginant que le modèle se déforme par glissement par translation, dans lequel la direction [001] est la direction de glissement et le plan (ou la surface) de glissement, un plan (ou une surface) paratropique quelconque;

c. on peut rendre compte des phénomènes de diffusion de rayons X aux petits angles à partir du même modèle précisé par la figure 2. Les plans de glissement sont ici supposés être des plans (010) équidistants, les éléments glissants sont des parallélipipèdes, leurs dimensions A, B, C parallèlement aux directions [100], [010] et [001] sont :

$$A = \infty, \qquad B = 75 \text{ Å}, \qquad C = 120 \text{ Å}.$$

La densité électronique est constante dans un plan (001).

Deux zones amorphes larges de 15 Å bordent une zone cristalline large de 90 Å. (Ceci correspond à un indice de cristallinité de 75 %.) Le modèle est placé dans un milieu dont la densité est la densité moyenne du modèle. On obtient la transformée de Fourier d'un tel modèle en effectuant séparément la transformée de Fourier d'un élément glissant (de forme et position invariables dans la figure 3) et celle d'un réseau linéaire de points en nombre infini d'équidistance variable avec l'angle θ_m. On a représenté dans la figure 3 une partie de cette transformée de Fourier pour une valeur particulière de θ.

Les phénomènes équatoriaux apparaissent comme l'ordre o de la diffraction, et les phénomènes extraéquatoriaux comme l'ordre 1.

Dans la pratique, différentes modifications doivent être apportées à ce modèle (par exemple, A est fini, et même relativement petit, et l'on doit imaginer que le modèle s'étend parallèlement à [001] à plusieurs cristaux se succédant avec une périodicité plus ou moins bien définie). Mais cela ne modifie pas fondamentalement les transformées de Fourier.

Le nouveau modèle rend compte des faits observés. Ses différences essentielles avec les modèles anciens, c'est que :

1° deux cristaux voisins sont pratiquement parallèles;

2° il existe une relation définie entre l'orientation de cristaux distants de plusieurs microns et même de plusieurs millimètres;

3° la matière amorphe est répartie latéralement par rapport à la fibre sphérolithique;

4° la déformation se produit par glissement et par translation.

Dans une publication ultérieure, on précisera l'application du modèle à l'étude de l'étirage oblique de la fibre N, la dynamique de la déformation de la fibre N, l'extension des résultats obtenus aux échantillons polysphérolithiques pour l'explication des phénomènes d'étirage et de diffusion de rayons X aux grands et aux petits angles.

(*) Séance du 30 avril 1956.

(1) *Bulletin de la Classe des Sciences, Académie Royale de Belgique*, 5e série, **41**, 1955, p. 974-990.

(2) *Ibid.*, **39**, 1953, p. 435.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les équilibres liquide-vapeur du système binaire benzène-toluène.* Note (*) de MM. **Antoine-Pierre Rollet, Gilbert Elkaïm, Paul Tolédano** et Mlle **Michèle Sénèz**, présentée par M. Louis Hackspill.

Une étude ébulliométrique des solutions de benzène dans le toluène et, réciproquement, des solutions de toluène dans le benzène montre que ce système binaire se comporte comme les solutions régulières et met en jeu des coefficients d'activité légèrement inférieurs à l'unité. L'isobare 760 mm est donnée.

L'un d'entre nous (1) a mis au point un appareillage permettant une étude

ébulliométrique précise des solutions renfermant un soluté volatil. Dans un tel cas, la loi ébulliométrique doit être modifiée, et prend la forme suivante :

$$\lim_{x \to 0} \frac{\Delta T}{x} = \frac{RT_A^2}{L_A}\left(\frac{\pi_B \gamma_B}{\pi_A \gamma_A} - 1\right),$$

A symbolise le solvant et B le soluté; x est la fraction moléculaire du soluté; π_A et π_B sont les pressions de vapeur saturante des constituants à la température d'ébullition T_A du solvant; γ_A et γ_B sont les coefficients d'activité pour $x = 0$ (γ_A prend alors la valeur 1). Le ΔT est compté dans le sens négatif s'il s'agit d'une élévation ébullioscopique, ce qui se produit quand le soluté est moins volatil que le solvant.

Cette formule permet de tirer le coefficient d'activité γ_B du soluté, pour une solution infiniment diluée, à condition de connaître le rapport π_B/π_A qui exprime la volatilité relative idéale. Une difficulté d'application réside dans la constante ébulliométrique RT_A^2/L_A; sa valeur théorique diffère en général de la valeur expérimentale, et cette dernière n'est pas toujours connue avec une exactitude suffisante.

Il est possible cependant de calculer une constante très proche des résultats expérimentaux, en lui donnant l'expression

$$P\frac{dT}{dP}\left(1 + \frac{u}{v}\right)$$

qui découle directement de la formule de Clapeyron-Clausius. Il suffit de connaître la valeur expérimentale du coefficient dT/dP à la pression $P = 760$ mm. Le rapport u/v est celui des volumes moléculaires du liquide et de la vapeur du solvant A à sa température d'ébullition normale. On obtient ainsi la constante ébulliométrique du benzène : 32,55 à partir de $dT/dP = 0,042683$ (3), et celle du toluène : 35,35 à partir de $dT/dP = 0,04634$ (2). La valeur théorique de ces constantes, tirée des meilleures données sur les chaleurs de vaporisation, est nettement plus forte : 33,6 et 36,6 respectivement. Un examen attentif du comportement ébullioscopique de différents solutés non volatils a permis de constater un bon accord avec les constantes calculées plus haut (32,55 et 35,35) qui ont été finalement adoptées dans ce travail.

L'étude ébulliométrique des solutions de benzène, dans le toluène solvant, a été conduite sous la pression constante : $760 \text{ mm} \pm 0,02$. L'extrapolation graphique pour $x = 0$ donne la valeur limite de $\Delta T/x$, et permet le calcul du coefficient d'activité du benzène pour la solution infiniment diluée. On obtient ainsi

$$\gamma_B = 0,9733 \qquad (x_B = 0).$$

Une étude parallèle avec le toluène dissous dans le benzène solvant, donne le coefficient d'activité du toluène (M) :

$$\gamma_M = 0,9713 \qquad (\text{pour } x_M = 0).$$

Ces deux résultats conduisent aux équations

$$\log_{10}\gamma_B = -\frac{4,5}{T}(1-x)^2,$$

$$\log_{10}\gamma_M = -\frac{4,5}{T}x^2,$$

x étant la fraction moléculaire du benzène dans les mélanges benzène-toluène.

Le système à 760 mm se comporte comme les solutions régulières de Hildebrand, avec des coefficients d'activité légèrement inférieurs à l'unité.

Il est alors possible de calculer l'isobare 760 mm des équilibres liquide vapeur du binaire benzène-toluène. L'équation suivante ([1]) donne la courbe d'ébullition

$$x = \frac{e^{-\lambda_M} - \gamma_M}{\gamma_B e^{\lambda_B - \lambda_M} - \gamma_M},$$

avec

$$\lambda_M = \frac{383,77}{35,35}\left(\frac{T - 383,77}{T}\right)$$

et

$$\lambda_B = \frac{353,26}{32,55}\left(\frac{T - 353,26}{T}\right).$$

Il faut opérer par approximations successives. La courbe de rosée s'obtient ensuite facilement à partir de la volatilité relative réelle $\pi_B\gamma_B/\pi_M\gamma_M$. La volatilité relative idéale a été calculée à partir des valeurs de pression de vapeur saturante données par Zmaczynski ([2]) et Smith ([3]).

On aboutit finalement aux résultats rassemblés dans le tableau qui suit :

Isobare 760 mm.

Températures (°C).	Phase liquide (molécules de benzène %).	Phase vapeur (molécules de benzène %).	Volatilité relative idéale.	Volatilité relative réelle.
110,61	0	0	2,3507	2,2881
108,36	5	10,838	2,3667	2,3095
106,22	10	20,570	2,3822	2,3307
102,24	20	37,230	2,4122	2,3725
98,615	30	50,844	2,4406	2,4135
95,30	40	62,061	2,4676	2,4537
92,25	50	71,374	2,4933	2,4933
89,44	60	79,160	2,5178	2,5323
86,84	70	85,710	2,5412	2,5706
84,43	80	91,254	2,5634	2,6084
82,19	90	95,970	2,5848	2,6458
81,125	95	98,063	2,5951	2,6643
80,10	100	100	2,6051	2,6826

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2193.

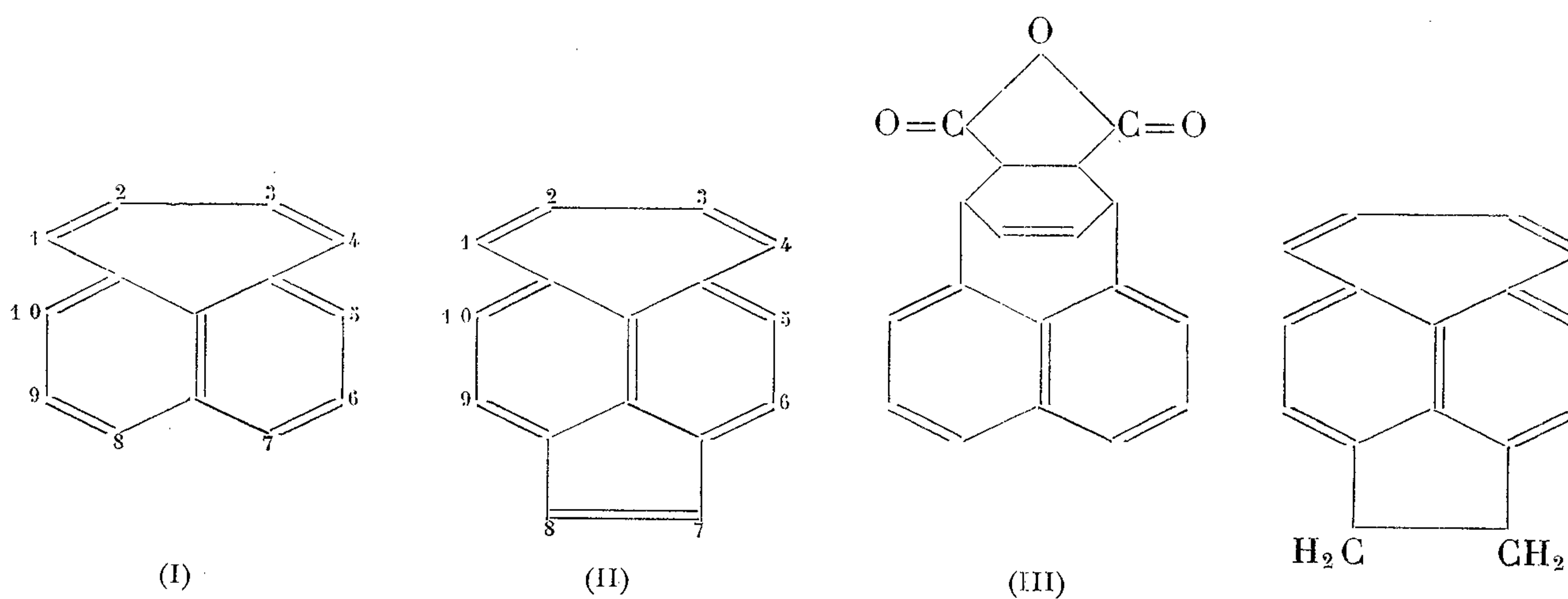
(2) Zmaczynski, *Roczniki Chem.*, **16**, 1936, p. 489, voir *Ebull. measurements*, par Swietoslawski (New-York), p. 67, 1945.

(3) Smith et Matheson, *J. Research Natl. Bur. Stand.*, **20**, 1938, p. 641.

(4) Prigogine et Defay, *Thermodynamique chimique*, **2**, 1946, p. 257.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherches complémentaires sur la structure électronique des pléiadiènes.* Note (*) de MM. **Bernard Pullman** et **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Plusieurs tentatives laissant prévoir la synthèse prochaine de composés du groupe des pléiadiènes, nous avons effectué, en 1952, une étude théorique (par la méthode des orbitales moléculaires) de la structure électronique de quelques représentants éventuels de ces molécules (1). Or, très récemment V. Bœkelheide et G. V. Vick (2) viennent effectivement de synthétiser deux composés fondamentaux de cette série, le pléiadiène (I) et l'acépléiadylène (II).



(I) (II) (III)

Dans l'ensemble les propriétés expérimentales de ces substances nouvelles sont en accord avec les propriétés prévues par nos recherches théoriques antérieures. Toutefois, toutes les propriétés étudiées expérimentalement ne furent pas prises en considération explicitement dans nos recherches théoriques antérieures qui méritent donc un complément. Tel est le cas en particulier en ce qui concerne la réactivité chimique et certaines propriétés spectroscopiques.

1. Réactivité chimique. — A. *Réactions d'addition.* — Alors que (I) additionne facilement l'anhydride maléique pour donner (III), (II) est totalement inerte vis-à-vis du même réactif. Cet état de choses s'interprète aisément si l'on fait appel à la notion *d'énergie de parapolarisation* qui mesure l'aptitude des systèmes diéniques à subir les additions en *para* (3). Dans le cas présent cette grandeur représente la différence entre l'énergie de (I) ou (II) et l'énergie de ces molécules polarisées de façon à posséder deux électrons *localisés* l'un sur le

carbone 1 et l'autre sur le carbone 4. Or cette énergie est égale à 1,462 β dans (I) et à 1,633 β dans (II). On en déduit qu'en accord avec l'expérience la réactivité de (I) vis-à-vis de l'anhydride maléique et des réactifs analogues doit être nettement supérieure à celle de (II). L'expérience indique également que l'acépléiadiène (IV) a, vis-à-vis de l'anhydride maléique, un comportement intermédiaire entre ceux de (I) et (II). Bien que des calculs explicites manquent pour (IV), cet état de choses paraît naturel, l'hyperconjugaison du pont diméthylénique de ce composé assurant la continuité des propriétés entre (I) et (II).

B. *Réactions de substitution.* — (I) et (II) subissent la nitration mais l'endroit de la substitution n'a pas encore été déterminé. En se basant sur nos diagrammes de distribution de charges dans ces molécules [1] on aurait pu être tenté de prévoir que cette substitution devrait avoir lieu sur les carbones 5 dans (I) et 7 dans (II), le plus fortement chargés. Toutefois une telle prédiction serait sujette à caution car elle ne tiendrait pas compte des effets de *polarisabilité*. Or, l'exemple très voisin du fluoranthène nous a permis de montrer l'importance de tels effets dans les hydrocarbures non alternants [4]. Nous avons donc évalué (*voir* tableau) les *énergies de polarisation des carbones* (E.P.C.) de (I) et (II) (en unités β) pour les différents types de substitution [5].

Composé I.

	E. P. C.		
Carbone.	électro-phile.	nucléo-phile.	radicalaire.
5.....	1,9918	2,4102	2,2010
7.....	1,9614	2,3264	2,1439
6.....	2,5155	2,5155	2,5155
2.....	2,2119	2,2119	2,2119
1.....	2,0139	2,0139	2,0139

Composé II.

	E. P. C.		
Carbone.	électro-phile.	nucléo-phile.	radicalaire.
7.....	2,0799	2,3277	2,2038
5.....	2,1642	2,4824	2,3233
6.....	2,5004	2,1701	2,3353
2.....	2,4309	2,1612	2,2961
1.....	2,2334	2,0257	2,1296

On constate que la prise en considération de ces énergies permet de prévoir que la nitration devrait se produire dans les deux composés sur le carbone 7.

Dans l'ensemble, selon Bœkelheide et Vick, (II) montre une plus grande stabilité et un plus fort caractère aromatique que (I). En accord avec cet état de choses on constate que l'énergie de résonance par atome de carbone est égale à 0,390 β dans (II), alors qu'elle n'est que de 0,366 β dans (I).

2. Propriétés spectroscopiques. — En adoptant pour γ_{spect} de la méthode des orbitales moléculaires la valeur de 3 eV on constate un excellent accord entre les valeurs calculées et observées des bandes d'absorption dans (I) :

$N \rightarrow V_{1calc} = 2,2$ eV, $N \rightarrow V_{1obs} = 2,2$ eV, $N \rightarrow V_{2calc} = 3,1$ eV, $N \rightarrow V_{2obs} = 3,5$ eV.

Pour obtenir le même accord dans (II) il conviendrait de diminuer légèrement la valeur de γ_{spect}. D'autre part, la direction de polarisation de la transi-

tion $N \rightarrow V_1$, déterminée expérimentalement par J. W. Sidman (6) et qui est transversale dans (I) mais dirigée le long de l'axe de symétrie dans (II) s'accorde avec la prévision théorique. Seule la comparaison des intensités d'absorption laisse à désirer, comme c'est toujours le cas dans l'approximation classique de la méthode des orbitales moléculaires. On a, par exemple, pour la transition $N \rightarrow V_1$: $f_{\text{théor}} = 0,25$ et $f_{\text{exp}} = 0,01$ dans (I) et $f_{\text{théor}} = 0,40$ et $f_{\text{exp}} = 0,24$ dans (II).

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) B. Pullman, A. Pullman, G. Berthier et J. Pontis, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 20.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 653.

(3) *Voir* par exemple : *a*. R. D. Brown, *Quarter. Rev.*, 6, 1952, p. 63; *b*. B. Pullman et A. Pullman, *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris 1952; B. Pullman, *Cahiers de Physique*, 48, 1954, p. 42; A. Pullman et B. Pullman, *Advances Cancer Research*, Acad. Press., 3, 1955, p. 117.

(4) A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg et J. Pontis, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 359 et réf. 3*b*.

(5) G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 900 et réf. 3*b*.

(6) *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1261.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la signification thermodynamique de la relation de Hammett.* Note (*) de M. **Claude-Roger Guérillot**, présentée par M. Paul Pascal.

La relation de Hammett, formulée en 1937, a été vérifiée sur plus de 200 équilibres ou réactions mettant en jeu les groupements fonctionnels juxtanucléaires des composés aromatiques. La signification thermodynamique de cette relation est mise en évidence, les constantes ρ et σ_x reçoivent une signification chimique.

L'expression classique de la relation de L. P. Hammett (1) s'écrit

$$\mathrm{Ln}\, K_X - \mathrm{Ln}\, K_H = \rho\sigma_x, \tag{1}$$

où K_H est une constante d'équilibre (2) se rapportant à une molécule R—H.

K_X la même constante d'équilibre pour la molécule substituée R — X.

ρ une fonction qui dépend de la température, du milieu, de l'équilibre envisagé et qui est indépendante du substituant.

σ_x une fonction qui dépend de la nature du substituant, de sa position sur le radical organique conjugué R par rapport au groupement fonctionnel réagissant ainsi que de la nature de ce radical; elle est indépendante de la température, du milieu, ainsi que de l'équilibre envisagé.

En remarquant que K est une constante d'équilibre nous écrirons, en appelant F l'énergie libre :

$$\frac{1}{RT}(\Delta F_X^* - \Delta F_H^*) = \rho\sigma_x. \tag{2}$$

La constante d'équilibre K dépendra donc de quatre variables : température T, solvant S, substituant X, nature de l'équilibre E. Nous donnerons donc à ρ et à σ_x les définitions différentielles suivantes :

$$(3)\qquad \frac{\partial \rho}{\partial T} \neq 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial S} \neq 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial X} = 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial E} \neq 0,$$

$$(4)\qquad \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial S} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial X} \neq 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial E} = 0.$$

En admettant pour $\Delta F^\star$, variation d'énergie libre d'activation, la forme

$$(5)\qquad \Delta F^\star = \Delta H^\star_m - T\,\Delta S^\star_m + \Delta F^\star_{\text{ext}} \quad (^3)$$

en groupant sous le symbole $\Delta F^\star_{\text{ext}}$ tous les termes d'origine électrostatique, l'influence du solvant, de la force ionique, etc., et, en tenant compte des groupes d'équations différentielles 3 et 4, nous avons pu démontrer le théorème suivant :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un équilibre chimique satisfasse à la relation de Hammett est que, pour tout substituant X, *la différence* $\Delta S^\star_{m,X} - \Delta S^\star_{m,H}$ *soit nulle.*

Nous obtenons pour σ et ρ les expressions suivantes :

$$(6)\qquad \sigma_x = k(\Delta H^\star_{m,X} - \Delta H^\star_{m;X}),$$

où k est une constante scalaire d'intégration égale à 5.10^{-2} si $\Delta H^\star_m$ est évalué en kilocalories par mole ; et

$$(7)\qquad \rho = \frac{1+f}{RTk},$$

avec

$$f = \frac{\Delta F^\star_{\text{ext},X} - \Delta F^\star_{\text{ext},H}}{\Delta H^\star_{m,X} - \Delta H^\star_{m,H}} \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial X} = 0,$$

σ_x aura alors les dimensions d'une énergie et ρ celles de l'inverse d'une énergie.

Ces résultats nous serviront à déterminer théoriquement les valeurs des σ_x ainsi que les conditions d'application de la relation de Hammett. Un Mémoire détaillé sera publié ailleurs.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 96-103.

(2) Dans le cas d'une réaction nous considérons l'équilibre entre les produits initiaux et le complexe de transition.

(3) *Voir* GLASSTONE, LAIDLER et EYRING, *The theory of Rate Processes*, Mc Graw Hill, 1941, p. 196.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage spectrographique du mercure coprécipité par le tellure ; influences diverses sur les conditions d'excitation.* Note (*) de M. **Henri Triché** et Mlle **Marcelle Cros**, présentée par M. Paul Pascal.

Le mercure est coprécipité par le tellure avec formation de TeHg ; on peut doser de 500 à 5 μg dans 10 cm³. Dans l'arc en courant continu, si la puissance disponible par atome diminue, les raies d'arc d'un élément sont renforcées par rapport aux raies d'étincelle. La distillation fractionnée modifie non seulement la concentration des éléments dans l'arc mais aussi les conditions d'excitation par effet de masse.

La coprécipitation du mercure par le tellure n'a pu être retenue dans les conditions indiquées par S. Kuchnel-Hagen ([1]) : réduction par l'anhydride sulfureux d'une solution chlorhydrique de nitrate mercureux en présence de tellurite; le contrôle spectrographique montre que l'entraînement n'est pas total. L'examen aux rayons X du coprécipité met en évidence du tellure et un composé défini qui n'est pas du calomel, mais qui n'a pas encore été identifié. La coprécipitation effectuée par l'anhydride sulfureux ou l'acide hypophosphoreux, mais sans acide chlorhydrique produit un entraînement total du mercure. Les rayons X décèlent la formation d'un composé défini TeHg ou calavérite.

On peut effectuer l'analyse spectrographique quantitative du mercure si la coprécipitation est effectuée dans les conditions d'entraînement total de cet élément. Le tellure est introduit en quantité constante et suffisante pour un entraînement total. Pour faciliter la récupération du précipité et pour éviter la distillation fractionnée du tellure et du mercure, on introduit une quantité constante de poudre de graphite ou de noir d'acétylène. La source est un arc intermittent excité par une étincelle de Tesla, il éclate entre deux électrodes de graphite pur; on utilise les raies 2536,5 Hg et 2530,7 Te; devant la fente on dispose un filtre à échelons pour affaiblir la raie du tellure. Temps de pose : 5 fois 40 s; il est nécessaire d'attendre le refroidissement des électrodes avant d'introduire la nouvelle charge en raison de la volatilité du mercure. On peut doser jusqu'à 5 μg de mercure dans 10 cm³ ce qui correspond à une concentration limite de 5.10^{-7} g/cm³ ; la précision est de 7 %. La dilution limite est reportée à 10^{-8} g/cm³ par augmentation de la prise d'essai à 50 cm³ sans nuire à la totalité de l'entraînement.

Comme l'avait déjà constaté M. F. Hasler ([2]), on observe que la présence de carbone augmente la vitesse de volatilisation et réduit l'erreur due à la distillation fractionnée; nous avons recherché si en même temps d'autres causes d'erreur ne sont pas supprimées. Pour suivre les variations d'excitation par comparaison des raies d'arc et d'étincelle d'un même élément, nous avons abandonné le mercure ne présentant pas de raies d'étincelle

sensibles dans les conditions de nos expériences, en outre nous utilisons l'arc en courant continu et le rayonnement global. En remplaçant le coprécipité par de l'oxyde de fer, nous retrouvons un autre résultat d'Hasler : la présence de graphite renforce les raies d'arc. Ceci confirme la règle que nous avions établie pour l'étincelle de Tesla ([3]), ([4]) : « Dans une source déterminée, si la puissance disponible par atome diminue, les raies d'arc sont renforcées par rapport aux raies d'étincelle ».

La règle dont nous venons d'étendre le champ d'application à l'arc est encore confirmée par d'autres observations. Dans les expériences suivantes, on observe l'arc à travers un verre absorbant en même temps que l'on enregistre successivement divers spectres sans arrêter la décharge : 1° Si l'on dispose dans le cratère positif d'un arc en courant continu (intensité 10 A), un mélange de Fe_2O_3 et Al_2O_3, on observe un renforcement des raies d'étincelle du fer avec le temps, la variation est brusque surtout au début. Au commencement de la décharge l'arc passe sur les bords du cratère, il se produit des projections de la poudre d'où une vaporisation intense dans l'arc, ensuite il y a fusion de la poudre et formation d'une boule au fond du cratère; l'apport de matière dans l'arc proprement dit est alors beaucoup moins rapide que dans le premier stade par projection mécanique. Le passage du premier stade au second correspond à une augmentation de la puissance par atome et à un renforcement des raies d'étincelle. Enfin dans certaines expériences la boule est éjectée hors du cratère; à cet instant on observe un renforcement brusque et général du spectre, en particulier des raies de l'aluminium, en même temps les raies d'arc du fer sont renforcées par rapport aux raies d'étincelle. Ceci correspond bien à une diminution de la puissance disponible par atome de fer introduit dans la décharge, puisqu'à ce moment l'introduction de la matière est plus importante dans la décharge.

2° Dans une autre expérience faite sur un mélange de ZrO_2 et Fe_2O_3, la poudre reste au fond du cratère, la décharge passe sur les bords, on n'aperçoit pas de projection; au début le spectre du fer est présent presque seul, ce qui correspond à une distillation fractionnée du fer; les raies du zirconium ne sortent qu'au bout d'un certain temps. On constate un renforcement des raies d'arc du fer par rapport aux raies d'étincelle lorsque les raies du zirconium apparaissent. A l'apparition des raies du zirconium correspond bien une diminution de la puissance disponible par atome de fer. La distillation fractionnée modifie donc à la fois la concentration des éléments dans l'arc et les conditions d'excitation.

Nos résultats complètent ceux de Brucelle ([5]) sur l'influence de l'énergie mise en jeu dans la décharge d'un générateur et du caractère de cette décharge sur l'émission des raies spectrales, et de H. Kaiser ([6]) sur la détermination complète du caractère spectral d'une étincelle par deux para-

mètres : l'énergie dissipée par train d'oscillations et la durée de celui-ci.

(*) Séance du 14 mai 1956.
(1) *Mikrochemie*, **20**, 1936, p. 182.
(2) *J. Opt. Soc. Amer.*, **31**, 1941, p. 140-145.
(3) H. TRICHÉ et Mme SALFATI, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1654.
(4) H. TRICHÉ et Mlle SIMON, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2064.
(5) *XIe Congrès du G.A.M.S.*, 1949, p. 29-40.
(6) *Colloque international de Spectrographie de Strasbourg*, 1950.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les équilibres liquide-solide du système binaire eau-potasse.* Note (*) de MM. **ROGER COHEN-ADAD** et **MAURICE MICHAUD**, présentée par M. Louis Hackspill.

Cette étude vient combler les lacunes du diagramme établi par Pickering. Une combinaison nouvelle : l'hydrate KOH, $5H_2O$, est mise en évidence. Dans les mélanges très riches en potasse une phase solide nouvelle apparaît aussi; elle n'a pas encore pu être identifiée.

Le système eau-potasse n'a pas été l'objet de travaux nombreux. Les mesures déjà anciennes de Pickering (1) dans les mélanges de composition pondérales inférieure à 65 % de KOH mettent en évidence trois hydrates de la potasse qui cristallisent avec quatre, deux et une molécule d'eau.

Récemment Niznick et Lastochkina (2) ont étudié le domaine compris entre 60 et 97 %. Ils n'observent aucun hydrate autre que ceux signalés par Pickering.

Les diagrammes établis par ces différents auteurs présentent de nombreuses lacunes dues essentiellement aux méthodes expérimentales utilisées. Pickering mesure la température de disparition des cristaux, pour des mélanges de composition fixée. Niznick et Lastochkina utilisent une méthode d'analyse thermique par courbes de refroidissement.

Nous avons repris l'étude de ce système en nous adressant à deux méthodes expérimentales :

— Analyse thermique par courbes d'échauffement après traitement thermique destiné à conduire la cristallisation (3). On obtient ainsi de bons paliers d'invariance, et les fins de fusion permettent de tracer les branches de liquidus.

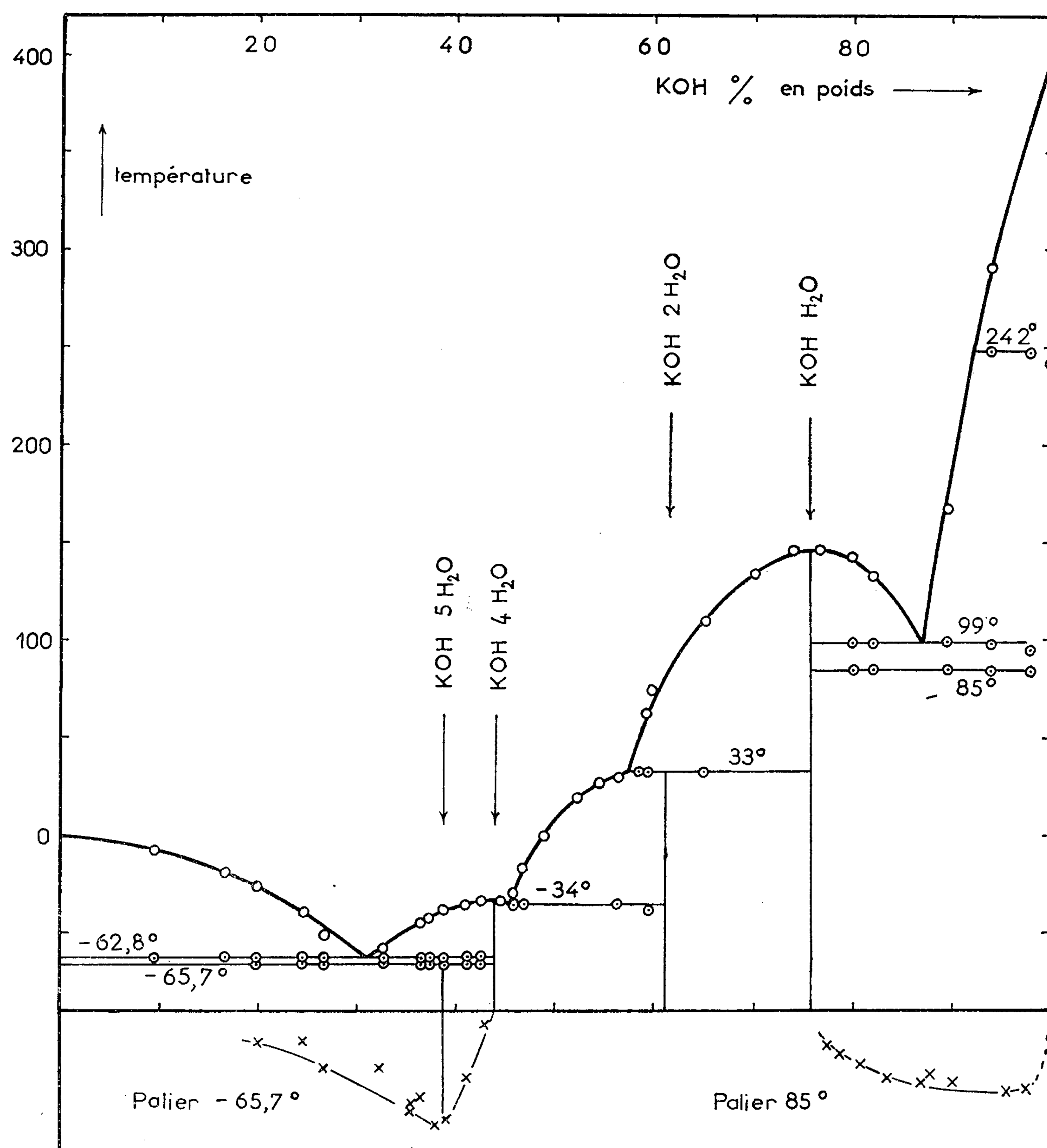
— Mesures de solubilité, pour préciser certaines parties des branches de liquidus (branche KOH, $2H_2O$ notamment).

Les températures ont été mesurées au moyen d'un couple thermoélectrique constitué, suivant le cas, avec les alliages BTE-CTE ou cuivre-CTE.

Les mélanges riches en potasse ont été préparés dans un tube d'argent, par chauffage dans un courant d'azote, entre 300 et 450°, d'un produit titrant 85 %

de potasse ([4]). Pour atteindre la potasse anhydre la déshydratation a été poursuivie par chauffage sous pression réduite.

Nous avons pu ainsi compléter les résultats de Pickering. La figure donne le diagramme d'équilibre obtenu.



Voici les coordonnées des points d'eutexie :

Glace — KOH, $4H_2O$ (— 62°,8 et 30,9 % KOH en poids);

KOH, $4H_2O$ — KOH, $2H_2O$ (— 34,°0 et 45,2 %);

KOH, H_2O — KOH (— 99° et 87 %).

L'hydrate KOH, $4H_2O$ présente une fusion congruente à — 33°7.

Le point de transition KOH, $2H_2O$ — KOH, H_2O se place à + 33° et 58,1 % de KOH.

Pour les mélanges de composition inférieure à 44 % l'aspect des courbes d'échauffement dépend du traitement thermique appliqué. Un refroidissement dans l'air liquide, suivi d'un recuit prolongé dans la neige carbonique fait apparaître un palier nouveau à — 65°,7. Ce palier précède celui d'eutexie de — 62°,8, et s'en distingue nettement. Il s'agit d'une espèce chimique nouvelle, formée par réaction en milieu solide. L'examen du graphique de Tammann (*figure*) conduit à attribuer à cette combinaison nouvelle la formule KOH, $5H_2O$.

Avec les mélanges de concentration supérieure à 76 % les courbes d'échauffement présentent deux paliers : 85 et 99°. Le palier 99° correspond à l'eutexie et l'étude du Tammann permet de fixer la composition eutectique : 87 % de KOH.

Le palier 85° traduit l'existence d'une phase solide nouvelle dont la nature n'a pu être précisée par le graphique de Tammann (*figure*); la longueur du palier augmente avec la concentration en potasse jusqu'aux environs de la composition 97 % ; au-delà elle décroît rapidement.

S'agit-il d'un hydrate fractionnaire ou bien d'une transformation de la potasse anhydre, l'équilibre étant dans ce cas favorisé par la présence d'un peu d'eau ? C'est ce que nous nous efforcerons d'établir prochainement.

La potasse anhydre (1,5 % de carbonate) fond à 401 ± 1°C.

Les températures indiquées généralement sont plus faibles : 360°,4 (Von Hevesy) (5), 380° (Scarpa) (6). Dioguenov (7) a donné récemment 403°. Ce dernier auteur a indiqué en outre une transformation à 375°. Nous n'avons pas réussi à l'observer (8). Par contre la transformation signalée par Von Hevesy (248°) donne tant à l'échauffement qu'au refroidissement de beaux paliers voisins de 242°.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 890.

(2) *Ukrain. Khim. Zhur.*, 18, 1952, p. 397.

(3) Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763; 202, 1936, p. 1863 et 240, 1955, p. 2417.

(4) La potasse utilisée contenait 1,5 % de carbonate. Nous avons vérifié par adjonction progressive de ce dernier corps qu'aucun des paliers de température signalés dans ce travail n'appartient au ternaire.

(5) *Z. Physik. Chem.*, 73, 1910, p. 667.

(6) *Atti. Acad. Lincei*, 24, 1915, p. 955.

(7) *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 78, 1951, p. 697.

(8) Nous avons noté, en ajoutant du carbonate de potassium, l'apparition à 360° d'un palier d'invariance appartenant au ternaire.

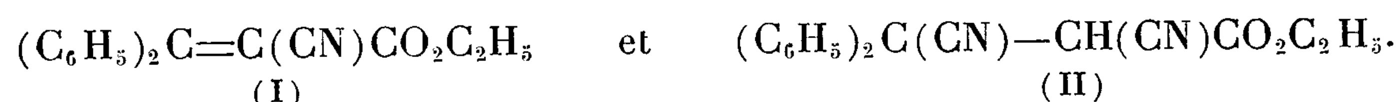
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse du diphénylméthylènecyanacétate d'éthyle et du β.β-diphényl α-cyanopropionate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Henri Le Moal** et **Robert Carrie**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude générale des esters-nitriles de formules



$$(R)(R')C{=}C(CN)CO_2C_2H_5 \quad \text{et} \quad (R)(R')C(CN){-}CH(CN)CO_2C_2H_5,$$

l'un de nous, soit seul ([1]), soit avec A. Foucaud ([2]), a déjà étudié l'hydrolyse et la décarboxylation de composés de ce type, avec $R{=}R'{=}C_6H_5{-}CH_2$, ou $R{=}C_6H_5$ et $R'{=}C_6H_5{-}CH_2$. La présente Note concerne les deux esters-nitriles :

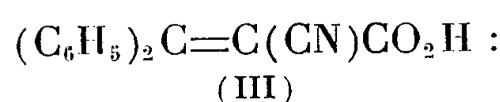


$$\underset{(I)}{(C_6H_5)_2C{=}C(CN)CO_2C_2H_5} \quad \text{et} \quad \underset{(II)}{(C_6H_5)_2C(CN){-}CH(CN)CO_2C_2H_5}.$$

Faites par étapes, l'hydrolyse et la décarboxylation de (I) et (II) ont permis de préciser certains mécanismes de réaction et de préparer de nouveaux dérivés azotés.

A. *Ester-nitrile* (I). — Ce composé a été préparé pour la première fois par Cope ([3]).

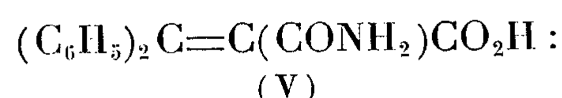
a. Chauffé à l'ébullition (3/4 h), avec une solution N de CO_3Na_2, hydro-alcoolique (50 %), l'ester-nitrile (I) donne l'acide-nitrile :



$$\underset{(III)}{(C_6H_5)_2C{=}C(CN)CO_2H} :$$

Rdt 87 %, F 212°, et non 178°, comme indiqué dans la littérature. A côté de cet acide, il se forme environ 10 % de nitrile β.β-diphénylacrylique (IV).

b. Chauffé à l'ébullition (3 h), avec de la soude 2 N, hydroalcoolique (50 %), l'ester-nitrile (I) donne le nitrile (IV) : Rdt 84 %, et l'acide-amide

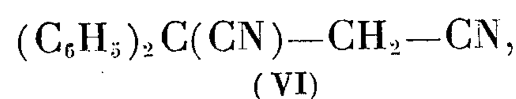


$$\underset{(V)}{(C_6H_5)_2C{=}C(CONH_2)CO_2H} :$$

F 216°, Rdt 10 %.

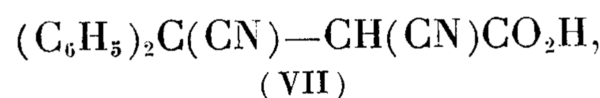
B. *Ester-dinitrile* (II). — Ce composé a été préparé pour la première fois par Cragoe, Robb et Sprague ([4]).

a. Chauffé à l'ébullition (6 h), avec une solution de CO_3K_2, 8 N, l'ester-nitrile (II) conduit au dinitrile



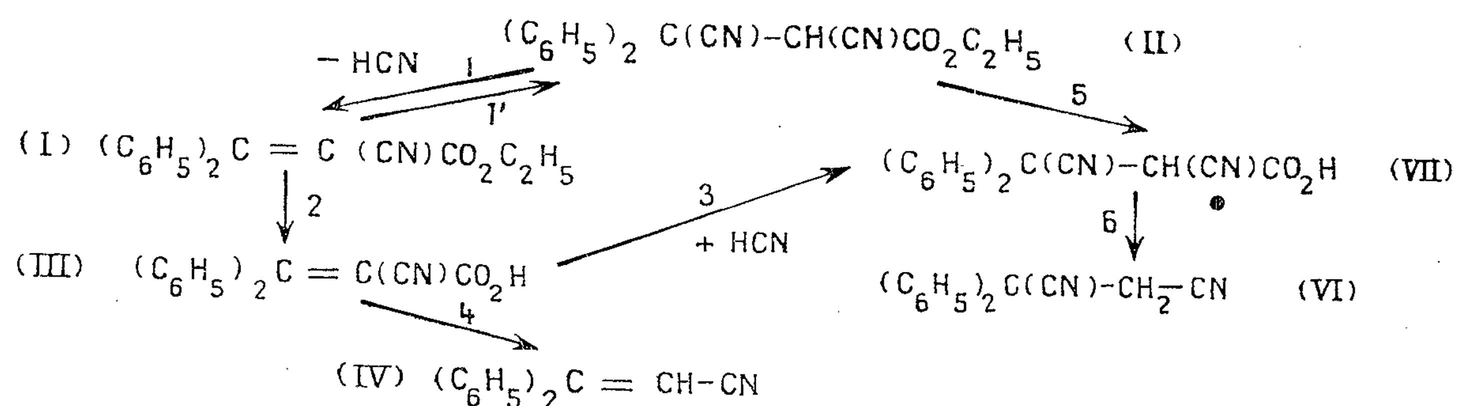
$$\underset{(VI)}{(C_6H_5)_2C(CN){-}CH_2{-}CN},$$

Rdt 73 %, comme l'un de nous l'a déjà indiqué ([5]). Mais le mécanisme proposé et fondé sur la formation intermédiaire exclusive de l'acide nitrile



$$\underset{(VII)}{(C_6H_5)_2C(CN){-}CH(CN)CO_2H},$$

s'est révélé incomplet et doit être remplacé par le schéma suivant, confirmé expérimentalement.

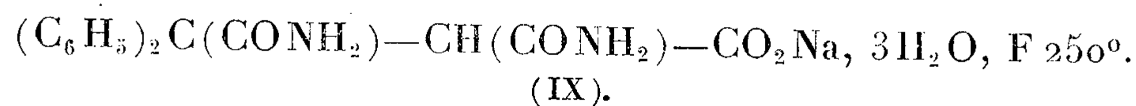


En effet les composés (I), (III) et (VI) ont été isolés en cours de réaction et les étapes, (1) et (1′) d'une part, (2), (3) et (6) d'autre part, réalisées séparément. L'étude de leur cinétique montre que la transformation de (II) en (VI) se fait principalement par la voie (1), (2), (3) et (6). Le départ de HCN, dans (II), est plus rapide que l'hydrolyse de la fonction ester. Il ne se forme pratiquement pas de (IV), car grâce à la stabilité de (III), le système évolue vers la formation de (VI). Le passage de (IV) à (VI) ou l'inverse est, par ailleurs, impossible.

b. Chauffé à l'ébullition (6 h), avec de la soude à 20 %, l'ester-nitrile (II) donne (IV) : Rdt 84 %, et des traces de (V). Cette fois, la décarboxylation suivant (4) est beaucoup plus rapide que l'addition de HCN suivant (3) et le système évolue presque exclusivement vers (IV). La préparation de l'acide α.α-diphénylsuccinique, par saponification de (II), au moyen de la soude concentrée, s'avère donc impossible.

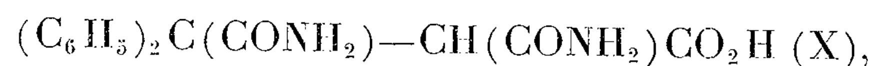
c. Par action à froid de SO_4H_2 à 93 % (3 h), l'ester-dinitrile (II) donne l'ester-diamide $(C_6H_5)_2C(CONH_2)-CH(CONH_2)CO_2C_2H_5$ (VIII) : F 154°, avec un rendement quantitatif. Cette hydrolyse s'effectue donc sans départ de HCN.

(VIII), soluble dans la soude hydroalcoolique 5 N/4, reprécipite immédiatement, sous forme de sel de sodium :



$$(C_6H_5)_2C(CONH_2)-CH(CONH_2)-CO_2Na,\ 3H_2O,\ F\ 250°.$$
(IX).

Ce sel, acidifié par HCl au 1/3, conduit à l'acide correspondant :



$$(C_6H_5)_2C(CONH_2)-CH(CONH_2)CO_2H\ (X),$$

F 135-140°, avec décomposition.

Ainsi (VIII) se différencie des esters-diamides : α-phényl α-benzyl et αα-dibenzyl, qui, dans les mêmes conditions opératoires, donnent, par cyclisation, les imides-amides.

L'étude précédente met également en évidence les deux points suivants :

1° D'après B (*a*), il est indiqué de préparer directement le dinitrile (VI), à partir de (I), par action conjuguée de CO_3K_2 8N et de KCN : rendement en (VI), 94 %.

2° L'étude B explique la méthode opératoire utilisée par E. J. Cragoe, C. M. Robb et J. M. Sprague (4), pour préparer l'acide αα-diphénylsuccinique.

(*) Séance du 7 mai 1956.

(1) H. Le Moal, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1952, *Ann. de Chimie*, 12, 1953, p. 8.

(2) H. Le Moal et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1548.

(3) A. C. Cope et Hartman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3452.

(4) *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 381.

(5) H. Le Moal, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 171.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle vérification de la structure des dimères cycliques des composés carbonylés α.β-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Gérard Dumas** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

A partir des deux aldéhydes dihydropyranniques préparés par dimérisation de l'acroléine (synthèse diénique, ou hydratation et crotonisation), on a obtenu deux acides tétrahydropyranne-carboxyliques différents. Les valeurs trouvées pour les constantes d'ionisation de ces acides indiquent que les carboxyles (et par conséquent les fonctions aldéhyde des dimères) sont respectivement fixés sur les carbones α et β.

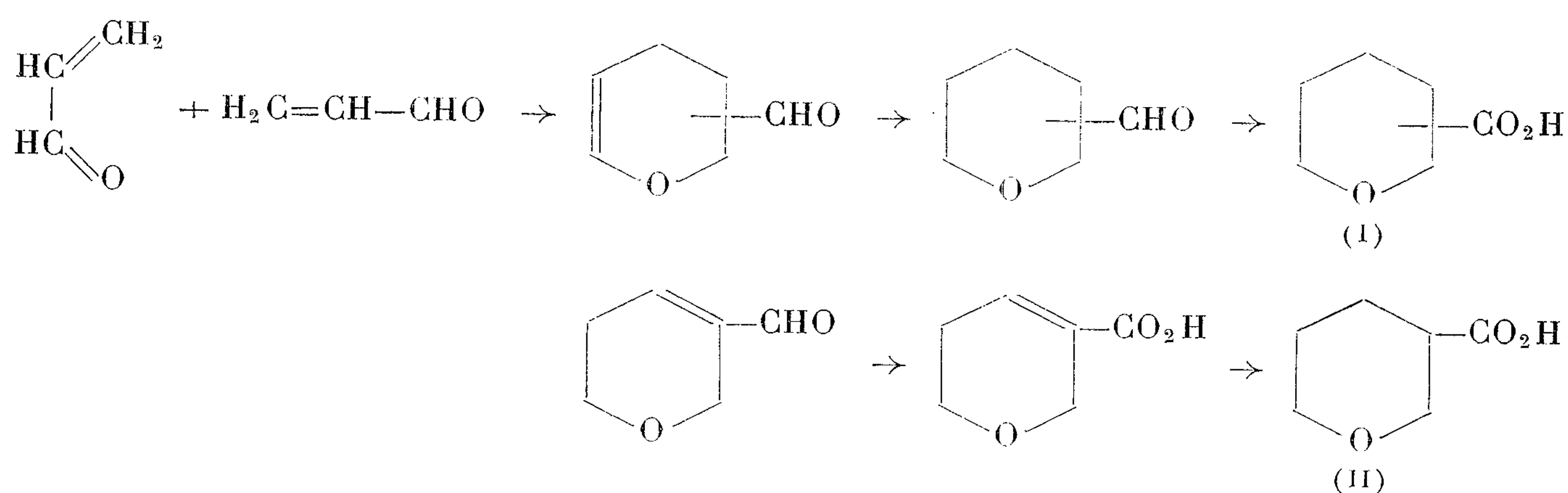
Au cours de nos recherches sur les condensations de divers diènes avec des composés carbonylés α.β-éthyléniques alcoylés sur le carbone α, nous avons constaté la formation d'une quantité plus ou moins importante de produits résultant d'une dimérisation du philodiène. Ces dimères ont déjà été obtenus par de nombreux auteurs dans des conditions analogues. Alder et ses collaborateurs (1) ont montré que ce sont des dérivés du dihydro-2.3 γ-pyranne et ils ont conclu de leurs recherches, que le groupement carbonylé était fixé sur le carbone α par rapport à l'oxygène du cycle. Ce résultat est en contradiction avec le mécanisme ionique proposé par Robinson (2) pour interpréter la synthèse diénique, mécanisme qui jusque-là avait parfaitement rendu compte de nos résultats dans ce domaine et qui laissait prévoir ici la formation de dérivés du dihydro-2.3 γ-pyranne, acylés en position 3 et non 2.

La détermination de structure effectuée par Alder repose essentiellement sur une dégradation par oxydation permanganique en milieu neutre. Bien que le processus de dégradation admis par cet auteur soit plus plausible que celui qui fournirait les mêmes produits à partir de l'isomère substitué en β, il nous a semblé difficile d'exclure complètement cette dernière possibilité, en l'absence d'une contre-épreuve directe. Vu l'importance théorique

du problème, nous avons entrepris de vérifier la position généralement admise.

On connaît, par ailleurs, un autre mode de dimérisation des composés carbonylés $\alpha.\beta$-éthyléniques : par chauffage en présence d'acide chlorhydrique dilué, ils donnent des dihydro-5.6 α-pyrannes acylés en position 3. Le dérivé de l'aldéhyde crotonique a fait l'objet d'une étude particulièrement approfondie ([3]) et la position du groupement aldéhydique ne peut être mise en doute.

Dans ces conditions, en saturant le cycle et en oxydant la fonction aldéhyde des deux dérivés de l'acroléine, on devait obtenir des acides identiques d'après Robinson, différents selon Alder :



La dimérisation de l'acroléine en milieu chlorhydrique nous a fourni le formyl-3 dihydro-5.6 α-pyranne ($É_{14}$ 81-82°) avec un rendement de 26 %, comme indiqué dans le brevet de B. P. Geyer et R. H. Mortimer ([4]). Traité par l'oxyde d'argent, cet aldéhyde a donné l'acide éthylénique correspondant (F 83-84°; Rdt 78 %) que nous avons saturé, par hydrogénation en présence de nickel Raney sous 120 atm à 100°. L'acide tétrahydropyranne-carboxylique-3 (II) bout à 136-137° sous 12 mm. Son anilide fond à 131°. ($C_{12}H_{15}O_2N$, calculé %, C 70,25; H 7,31; N 6,83; O 15,61; trouvé %, C 70,02; H 7,37; N 6,91; O 15,66.)

Le dimère obtenu dans la synthèse diénique a été tout d'abord hydrogéné à froid, en présence de noir de platine, suivant la méthode décrite par Alder, pour éviter l'ouverture du cycle par hydratation lors de l'oxydation. Cette opération a donné un formyl-tétrahydropyranne qui, traité par l'oxyde d'argent en milieu aqueux, nous a fourni l'acide (I) que Norton ([5]) avait préparé par une autre voie. $É_{12}$ 126-127°. Son anilide fond à 122-123°. ($C_{12}H_{15}O_2N$, calculé %, C 70,25; H 7,31; N 6,83; O 15,61; trouvé %, C 70,30; H 7,32; N 6,98; O 15,73.)

Les acides (I) et (II) sont donc nettement différents, ce qui prouve que le carbonyle du dimère obtenu dans les conditions de la synthèse diénique est effectivement fixé en α.

Le titrage électrométrique de ces acides saturés, effectué en milieu

aqueux à l'aide d'une électrode en verre, a fourni des valeurs des constantes de dissociation électrolytique, qui confirment cette conclusion. Le pK de l'acide tétrahydropyranne-carboxylique-2 est égal à 3,80 à 20°. Ce résultat est en parfait accord avec les constantes trouvées pour toute une série d'autres acides porteurs d'un atome d'oxygène en position α : par exemple, acide glycolique : pK 3,81; acide lactique : pK 3,86 à 25° ([6]).

L'acide tétrahydropyranne-carboxylique-3 est moins fort, comme on pouvait s'y attendre : pK 4,25 à 18° [*cf.* 4,40 pour l'acide β-hydroxybutyrique ([7])].

Cette vérification des conclusions d'Alder met en relief les difficultés d'interprétation du mécanisme de la synthèse diénique. Norton et ses collaborateurs ([8]) ont proposé un mécanisme radicalaire, mais ces auteurs eux-mêmes ne nient pas l'importance des effets de polarité. Il semble donc assez paradoxal que le facteur polaire ne paraisse avoir aucune influence sur l'orientation de la réaction dans un cas où l'on aurait pu penser qu'il serait prépondérant, le diène étant remplacé par un hétérodiène beaucoup plus dissymétrique.

(*) Séance du 14 mai 1956.

([1]) *Ber.*, 74, 1941, p. 905-929.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 715.

([3]) M. Delépine, *Ann. de Chimie*, (12), 10, 1955, p. 5-34.

([4]) U. S. Patent, 2.514.156, 1950.

([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5281.

([6]) J. Boeseken et H. Kalshoven, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 37, 1918, p. 130-143.

([7]) L. Michaelis et T. Garbendia, *Biochem. Z.*, 67, 1914, p. 193-197.

([8]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5276.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Bishydroperoxydes indénofluoréniques.*

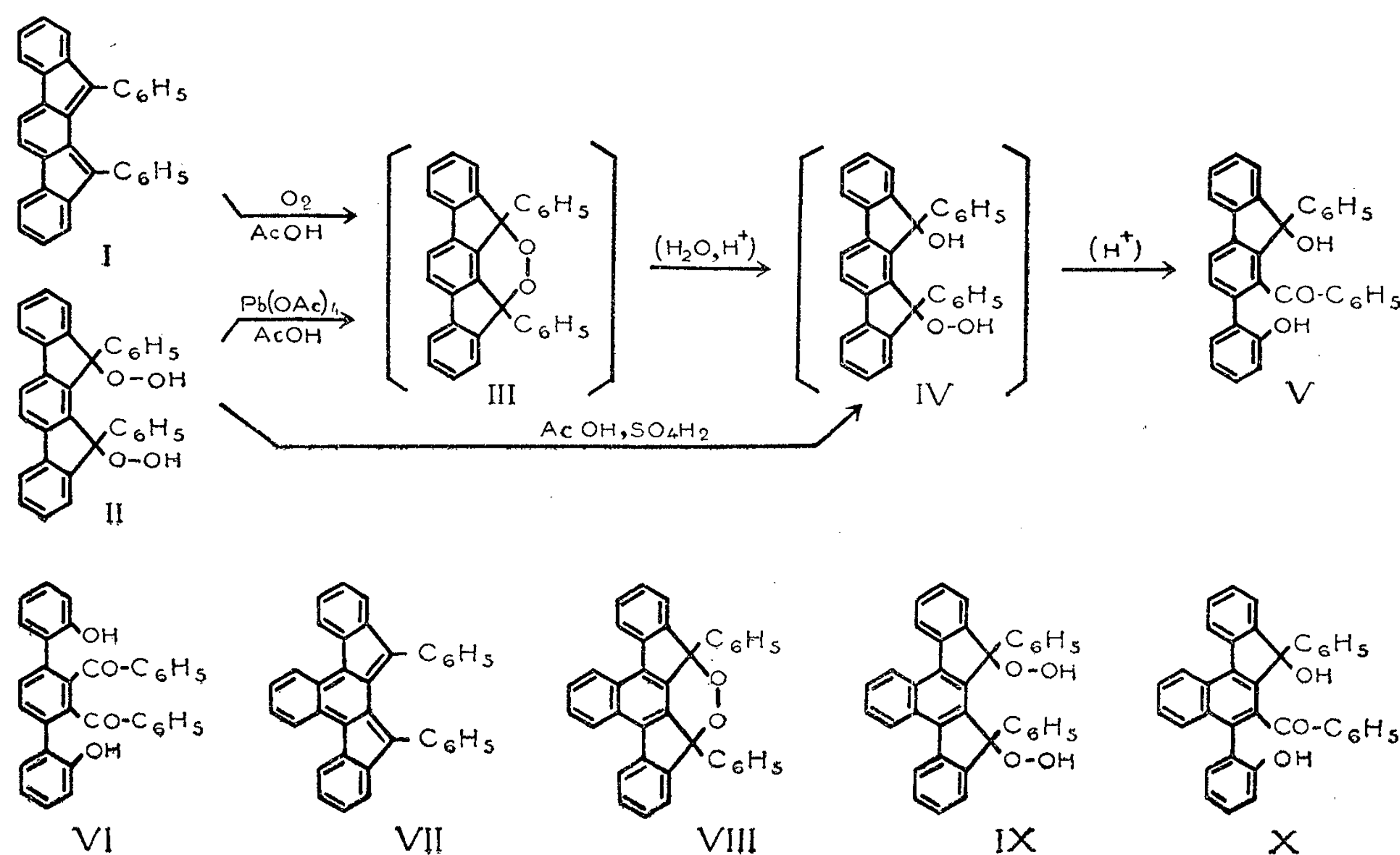
Note (*) de M. **André Le Berre**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le diphényl-11.12 dihydroperoxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, traité par le tétraacétate de plomb ou par les acides forts, conduit dans les deux cas au benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène, mais probablement par des mécanismes différents. Son benzologue : le diphényl-13.14 dihydroperoxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [*c*] indéno [2,1-*a*] fluorène possède des propriétés similaires.

Lors de travaux antérieurs relatifs à l'action de l'oxygène sur deux hydrocarbures orthoquinoïdes : le diphényl-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, I, et son benzologue, VII, la formation de peroxydes d'autoxydation à structure cyclique, III et VIII, avait été envisagée ([1]), bien que ceux-ci, probablement trop instables, n'aient pu être isolés. Des composés pouvant être considérés comme des produits de transformation de ces peroxydes avaient toutefois été obtenus,

tels que, par exemple, les hydroxy-cétones V et X, formées lors de l'autoxydation en milieu acétique des hydrocarbures I et VII ([2]).

Une synthèse purement chimique de ces peroxydes cycliques avait été envisagée par analogie avec les résultats des travaux de Criegee et de ses collaborateurs, suivant lesquels des peroxydes cycliques peuvent être obtenus lorsque l'on traite certains bishydroperoxydes par le tétracétate de plomb ([3]). L'application de cette réaction aux bishydroperoxydes II et IX, si elle ne pouvait permettre d'isoler les peroxydes cycliques III et VIII, supposés très instables, laissait quelque espoir d'obtenir au moins leurs produits de transformation en milieu acide, c'est-à-dire les hydroxy-cétones V et X, apportant du même coup un argument supplémentaire en faveur de la formation intermédiaire de ces peroxydes cycliques. C'est en vue de réaliser cette transformation que les travaux indiqués ci-dessous ont été entrepris. D'autre part, on a étudié encore l'action des acides forts et de la chaleur sur les bishydroperoxydes II et IX.



La préparation de ces bis-hydroperoxydes s'effectue facilement à partir du diphényl-11.12 dibromo-11.12 dihydro-11.12 indéno [2, 1-*a*] fluorène et de son benzologue, corps déjà décrits ([4]), par action du perhydrol à 80 % dans le dioxane et en présence de carbonate de sodium. On isole deux isomères relativement stables pour le diphényl-11.12 dihydroperoxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2, 1-*a*] fluorène, II, $C_{32}H_{22}O_4$: premier stéréoisomère (formé en majeure partie), bâtonnets prismatiques incolores (benzène) (+ 1/2 mole de benzène qui s'élimine à 80° sous vide), F_{inst} (désolvaté) 260-262°; deuxième stéréoisomère (isolé en très faible quantité par recristallisation fractionnée),

prismes incolores (benzène) (+ 2 moles de benzène), F_{inst} (désolvaté) 234-236°. Dans le second cas, on n'obtient qu'un seul isomère du diphényl-13.14 dihydroperoxy-13.14 dihydro-13.14 benzo [*c*] indéno [2, 1-*a*] fluorène, IX, $C_{36}H_{24}O_4$, bâtonnets prismatiques jaune très pâle (éther) F 180° (+ 1/2 mole d'éther), ou prismes (acétone) F 170° (+ 2 moles d'acétone); cet hydroperoxyde, très sensible à la chaleur, ne peut être désolvaté sans altération notable.

L'action du tétracétate de plomb en solution acétique sur les bis-hydroperoxydes, II et IX, donne en conformité avec les prévisions, le benzoyl-1 ortho-hydroxyphényl-2 phényl-9 hydroxy-9 fluorène, V, et son benzologue X (les rendements étant respectivement de 35 et 20 %). Il est donc vraisemblable que les peroxydes cycliques III et VIII se forment tout d'abord, puis s'hydrolysent pour donner respectivement les monohydroperoxydes du type IV, comme on l'a précédemment admis [2], lesquels subissent alors la scission acide en les hydroxy-cétones V et X.

L'action des acides forts sur les bishydroperoxydes II et IX aurait dû conduire à des composés dicétoniques du type VI, provenant d'une double scission. Or, le bishydroperoxyde II, stable en milieu acétique seul, se transforme, quand il y a seulement une faible teneur en acide sulfurique ou chlorhydrique, en l'hydroxy-cétone V, comme avec le tétracétate de plomb, alors que son benzologue, IX, se résinifie complètement dans des conditions similaires. Cependant, bien que le bishydroperoxyde II donne le même produit avec les deux réactifs, il est possible d'envisager, dans le cas des acides forts, une réaction d'un type différent de celui indiqué plus haut dans le cas du tétracétate de plomb, en remarquant alors que l'argument que fournissait les résultats de cette dernière réaction en faveur de la formation intermédiaire du peroxyde cyclique III s'en trouve affaibli. On peut ainsi supposer que l'acide fort provoque tout d'abord une coupure hydrolytique de l'une des fonctions hydroperoxydes, pour la transformer en une fonction alcool, et qu'il se forme le monohydroperoxyde IV, déjà envisagé, la scission acide de cet hydroperoxyde IV se produisant ensuite comme indiqué précédemment. Il faut toutefois remarquer que, outre la réaction dissymétrique des deux groupements hydroperoxydes, une telle transformation d'une fonction hydroperoxyde en fonction alcool, par l'action d'un acide fort tel que l'acide sulfurique, serait alors une propriété particulière du bishydroperoxyde II.

On retrouve cependant chez les bishydroperoxydes II et IX une propriété de certains hydroperoxydes : celle de libérer une partie de leur oxygène peroxydique par pyrolyse. La décomposition se produit cette fois de manière symétrique et l'on aboutit aux diols correspondants. Ainsi par chauffage sous bon vide des composés II et IX on peut recueillir environ 1/3 de molécule d'oxygène, et 35 % environ des diols, c'est-à-dire du diphényl-11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 indéno [2,1-*a*] fluorène, F_{inst} 276°, et de son benzologue, F_{inst} 348, déjà décrits [4]. Un autre mode de décomposition

possible de ces bishydroperoxydes, celui qui conduirait à la formation de phénol et d'indéno [2,1-*a*] fluorènedione-11.12 ou de son benzologue, ne se produit pas, la formation de ces composés facilement identifiables n'ayant pas été constatée.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) A. ÉTIENNE et A. LE BERRE, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1899.

(2) A. LE BERRE, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2365.

(3) R. CRIEGEE, HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 8 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952), p. 61; R. CRIEGEE et G. PAULIG, *Ber.*, 88, 1955, p. 712.

(4) A. ÉTIENNE et A. LE BERRE, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1493.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Déformations permanentes de solides après action d'une pression hydrostatique élevée*. Note (*) de MM. **PIERRE JOHANNIN** et **HAÏ VU**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note précédente (1), nous avons résumé les observations faites sur les déformations permanentes de solides polycristallins sous l'effet d'une pression hydrostatique. Ces observations avaient porté sur le zinc et le cadmium, cristallisant dans le système hexagonal, fortement anisotropes, et sur l'aluminium, de système cubique. Les deux premiers montrent des déformations (bandes de glissement, etc.), le dernier n'en montre pas trace. Nous avions attribué ces effets au fait que, si les grains orientés au hasard présentent une anisotropie de compressibilité, une pression purement hydrostatique amènera des contraintes entre les grains et, pour une valeur dépendant de l'anisotropie et de la limite élastique, on pourra observer des déformations permanentes.

Nous sommes depuis lors passés à l'étude du cas plus complexe de l'alliage et avons choisi le laiton pour plusieurs raisons :

— parce que, cristallisant dans le système cubique, il ne présente pas d'anisotropie de compressibilité « fondamentale »;

— parce qu'on peut le préparer aisément à toutes concentrations entre 0 et 39 % de zinc;

— parce que, étant donnée la pression maximum que nous utilisons, 10 000 atm, sa limite élastique paraissait convenable.

Nous avons donc préparé plusieurs échantillons polycristallins, de mêmes dimensions que précédemment, de laiton α à 5, 24 et 35 % Zn.

Nous les avons, par le processus déjà décrit précédemment, portés à 3 000 atm, décomprimés et observés; nous avons également étudié un échantillon de cuivre pur.

En conformité avec nos observations antérieures sur l'aluminium, le cuivre, en dépit de sa très basse limite élastique, ne montre aucune trace

de déformation. Au contraire, on observe sur les autres échantillons des déformations très faibles pour les laitons de concentration en zinc voisine des extrêmes : 5 et 35 % et notables pour les laitons 15 et 24 %.

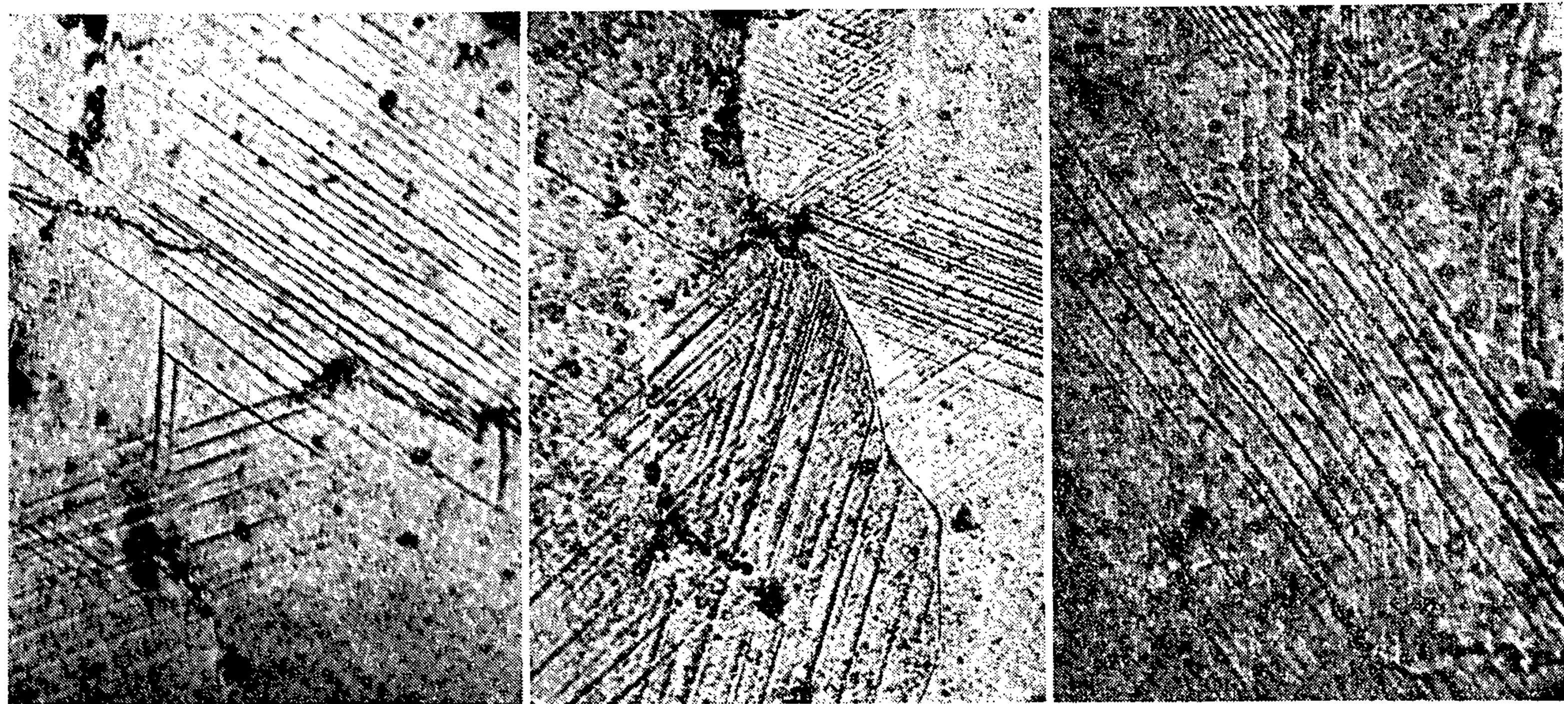


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

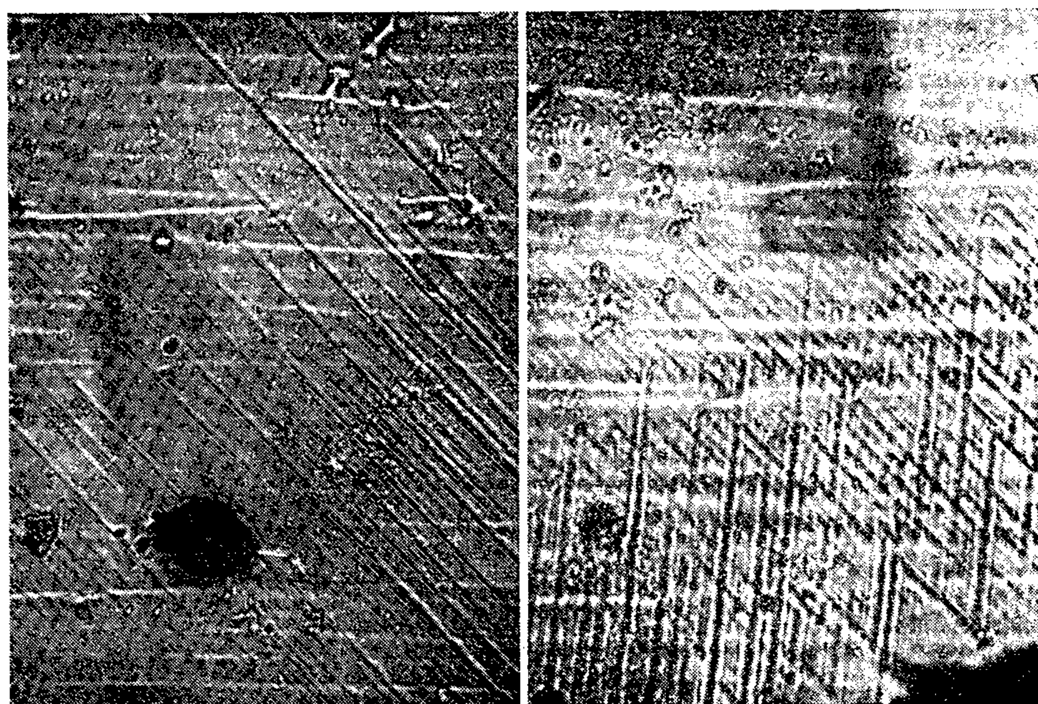


Fig. 4. Fig. 5.

On peut imaginer que ce phénomène serait dû à une variation de composition soit d'un cristal à l'autre, soit, à l'intérieur de chaque cristal, entre différents domaines, les deux phénomènes pouvant coexister. Nous avons donc, pour simplifier le problème, fait un monocristal de laiton 24 % de volume 2 cm³ environ, et, après nous être assurés, par une série de diffractions de rayons X, de sa suffisante perfection géométrique (distorsion nettement inférieure à 1°), l'avons soumis à une compression à 9 000 atm.

Il apparaît évident qu'un corps pur parfaitement monocristallin de n'importe quel système ne peut subir de déformation permanente par

l'action d'une pression hydrostatique (pourvu qu'on ne traverse pas un point de transformation). Nous avons vérifié, dans le cas du zinc, qui présente de fortes déformations à l'état polycristallin, en raison de sa grande anisotropie, qu'aucune déformation n'était décelable sur un gros monocristal.

Or, sur le monocristal de laiton, bien qu'il soit de système cubique, nous avons encore observé des déformations extrêmement nettes (*fig.*).

Nous observons sur toute la face polie de l'échantillon des bandes de glissement, réparties de façon irrégulière. On n'observe pas de bandes de déformation mais des glissements croisés sont bien apparents, mettant en évidence trois systèmes de glissement. Nous observons en outre des bandes de glissement légèrement tordues.

Ces déformations ne peuvent être attribuées à l'anisotropie de compressibilité propre aux systèmes non cubiques. Nous pensons qu'il s'agit d'une irrégularité de distribution du Zn dans le réseau, irrégularité due à la différence de concentration entre liquide et solide au cours de la cristallisation. Ceci expliquerait la différence de comportement des différents laitons : aux deux extrémités 0 et 35 % des teneurs en zinc, le réseau est régulier et la concentration en zinc est uniforme. Pour des valeurs intermédiaires, l'irrégularité possible est maximum.

Il nous paraît prématuré d'essayer de fournir une analyse détaillée du phénomène observé dans le cas du monocristal, apparemment le plus intéressant. Ceci d'autant plus que si nous pensons que la méthode d'étude de compression hydrostatique, parmi les méthodes mécaniques est particulièrement intéressante parce que réalisant le type de contrainte le plus simple, ne produisant de déformations permanentes que si les propriétés mécaniques le long d'un axe varient, nous pensons aussi que notre méthode actuelle d'étude des déformations, qui ne permet de juger que par l'état de la surface, est insuffisante.

(*) Séance du 14 mai 1956.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *La plaine de Evreşe (Turquie)*. Note de Mme **Germaine Chaput** et M. **Ahmet Ardel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La plaine de Evreşe, limitée au Nord et au Nord-Ouest par le massif nummulitique du Kurudağ, au Sud et au Sud-Est par le massif paléozoïque de Sivritepe, est le prolongement vers l'Est du golfe de Saros partiellement remblayé par les apports alluvionnaires des cours d'eau descendant du cadre mentionné.

On peut distinguer deux parties dans cette dépression. La plus basse

est une plaine de niveau de base développée surtout aux environs du cours du Kavaksuyu, rivière coulant dans la partie méridionale et arrivant au golfe de Saros. Elle se soude, vers le bord septentrional, à une plaine de piedmont, bien développée dans la région du Kurudağ. Cette plaine s'élève à une altitude de près de 80 m, là où elle touche à la montagne, et diminue de hauteur en direction du Sud. Constituée par des alluvions anciennes, cette partie de la dépression de Evreşe est consacrée à la culture du froment et du tournesol. Des arbres épars à la surface témoignent encore de l'ancienne extension d'une forêt. Sa pente générale est de 5 à 6 ‰. Elle présente des surfaces inclinées légèrement vers le Sud-Sud-Est, séparées par des ruptures de pente et s'allongeant vers la plaine de niveau de base, dans la direction du golfe de Saros, en perdant graduellement de leur altitude.

La plaine de niveau de base, presque plate, est en partie cultivée, sauf près de la côte où se trouve une zone de champs salés. Le littoral est généralement régularisé et présente des lagunes. Neuf collines isolées, de forme plus ou moins arrondie, mesurant de 5 à 22 m d'altitude, sont alignées dans cette plaine en direction Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est; elles sont constituées par des matériaux éruptifs et leur orientation correspond, à peu près, à la direction des îles de même origine peuplant l'actuel golfe de Saros. Les études géologiques faites dans la région montrent que cet ensemble est situé sur une ligne de fractures. Sur la route de Keşan à Gelibolu, l'une de ces collines, formée d'andésites, mesure près de 20 m de hauteur. La partie occidentale, regardant le golfe, présente un bord vertical semblable à une falaise, au pied de laquelle une plate-forme, légèrement inclinée vers le large, rappelle une ancienne plate-forme d'abrasion marine. A l'Ouest de cette colline, à une distance de près de 100 m, se voient deux autres collines dont l'altitude est seulement de 4 à 5 m. Sur ces collines et à la surface des champs environnants, nous avons recueilli, dans un dépôt sableux à cailloux roulés, une faune riche en individus, mais pauvre en espèces, parmi lesquelles nous pouvons mentionner : *Vulgocerithium vulgatum* Bruguière, *Cardium* (*Cerastoderma*) *edule* Lin. var. *Lamarcki* Reeve, *Spondylus gæderopus* Lin., toutes espèces vivant encore actuellement en Méditerranée.

PALÉONTOLOGIE. — Arnoldia antiqua, *gen. nov., sp. nov., Foraminifère probable du Précambrien de la Côte-d'Ivoire*. Note (*) de M. **Raymond Hovasse**, présentée par M. Jean Piveteau.

M. Arnould, géologue du Service géologique de l'Afrique Occidentale française, m'a confié pour étude une lame mince d'une roche dont il a

établi lui-même l'origine et l'âge, et où il a reconnu la présence de restes d'Unicellulaires, les premiers rencontrés dans cette antique formation.

Il s'agit de coques siliceuses nombreuses (*fig.* 1), et pour la plupart assez bien conservées malgré le métamorphisme de la roche qui les inclue.

Elles offrent des sections circulaires ou ovoïdes, plus rarement lagéniformes, et sans orifices facilement visibles. L'épaisseur de leur paroi oscille entre 12 et 20 μ, variant peu en fonction de la taille du fossile. On y reconnaît une structure fort nette (*fig.* 2) : extérieurement, une couche régulière de grains incolores, d'un diamètre voisin du micron, avec aspect externe chagriné (*fig.* 2*b*). Le reste de la paroi est fait de granules moins réguliè-

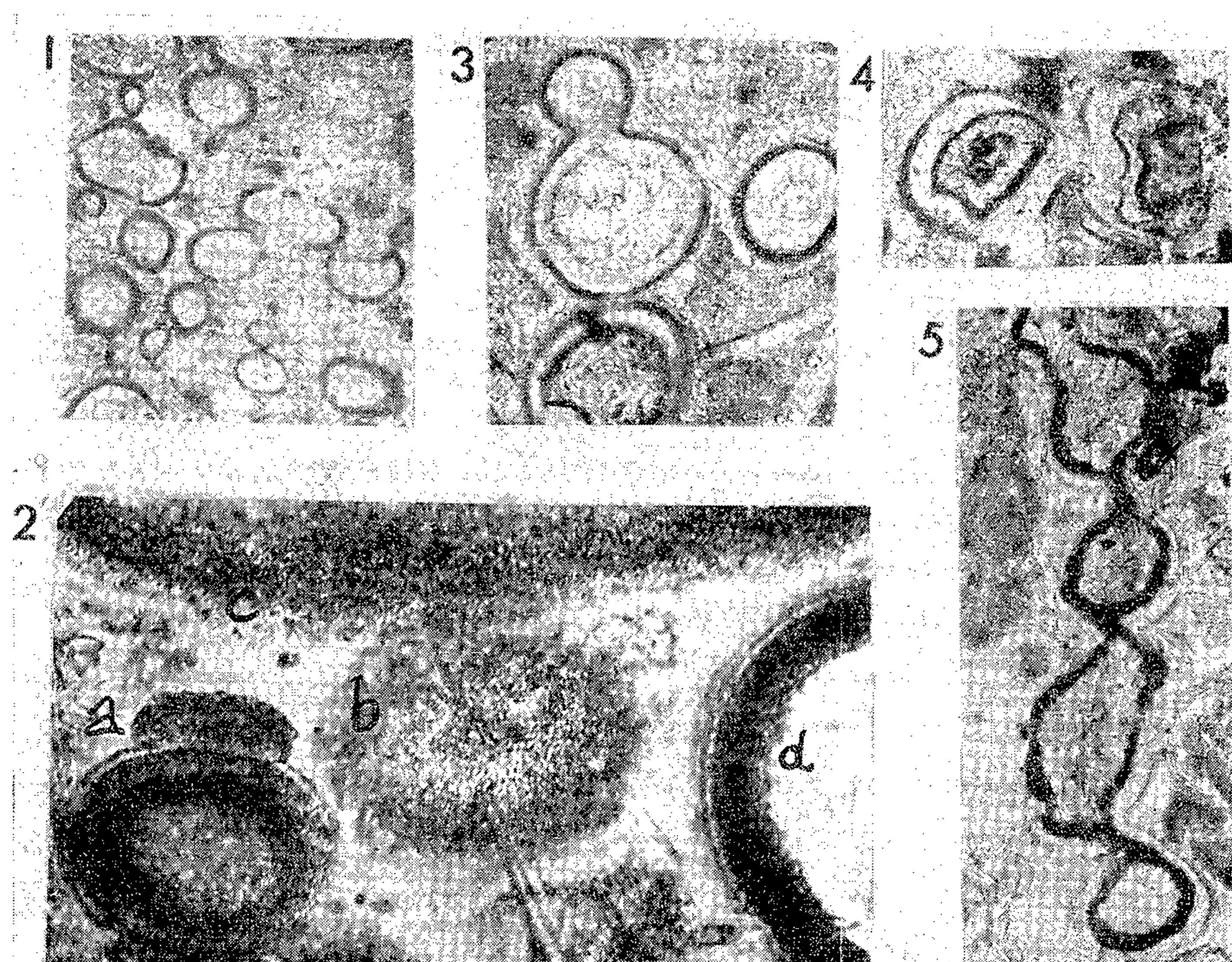


Fig. 1. — Aspect général d'une zone riche en coques, × 150.

Fig. 2. — Coupes de loges : *a*, proloculum, avec organite de fixation; *b*. proloculum, en vue externe. *c* et *d*, coupe oblique et diamétrale d'une paroi, × 1800.

Fig. 3. — *En haut à gauche*, articulation d'un proloculum sur loge moyenne; *en bas*, paroi avec décollement interne, × 300.

Fig. 4. — Articulation de deux loges moyennes, × 300.

Fig. 5. — Quatre loges articulées, métamorphisme avancé : le fer est concentré sur la paroi décollée interne; la vraie paroi est externe et amincie, × 300.

rement groupés et calibrés, selon une, deux ou trois couches différemment colorées par l'oxyde de fer. La limite interne de cette paroi manque souvent de netteté. Certains exemplaires ont une seconde paroi interne, concentrique à la première, mais qui n'en répète pas la structure, est plus chargée

en fer, et presque toujours garnie intérieurement de grands cristaux (*fig.* 3, 4, 5). Ce n'est pas une seconde coque. Ce ne paraît pas être non plus une capsule centrale du type de celle des Radiolaires, mais plutôt le résultat d'un décollement de la couche interne de la paroi originelle, avec rétraction vers le centre : il y a parfois, en effet, une continuité, ou un pont de granules entre ces deux couches.

Dans son ensemble la paroi est isotrope : elle renferme cependant incontestablement des grains anisotropes de taille égale ou inférieure au micron, ce qui permet de l'interpréter comme un test arénacé à grains fins, avec ciment amorphe.

La taille de ces coques, mesurée sur 250, choisies parmi les moins déformées, varie de 36 à 770 μ. Toutefois, les plus grosses étant les plus altérées, le chiffre supérieur n'est certainement pas un maximum. La courbe de répartition construite avec les valeurs de ces tailles est en dents de scie avec des pics qui correspondent aux diamètres approximatifs de 120, 170, 190, 225, 280, 330, 380 et 770 μ. Les petites tailles ont les valeurs les plus fortes, mais, à leur niveau, les oscillations de la courbe se confondent : il semble cependant en exister trois, qui correspondraient à 50, 80 et 100 μ.

Il s'agit donc d'organismes pluriloculaires, avec articulations, en série sensiblement axiale. En fait, quelques articulations ont été vues, soit comme deux sphères tangentes (*fig.* 3), dont la petite a toujours la taille minimum, et prend ainsi figure de *proloculum*, soit comme un col de bouteille entrant dans une loge légèrement plus grosse (*fig.* 4). Je n'ai vu qu'une seule série de quatre loges, d'ailleurs en mauvais état (*fig.* 5). A noter que plusieurs prolocula possèdent une excroissance aplatie, ou en calotte sphérique, qui ne peut s'interpréter que comme un organite de fixation (*fig.* 2*a*).

Il nous semble que l'existence de loges articulées en série, à parois épaisses hétérogènes, sans orifices importants ni formations radiales, écarte, malgré leur nature siliceuse, ces fossiles de la classe des Radiolaires, et les rapproche de l'ordre des Foraminifères, dont la présence au Précambrien n'est pas régulièrement admise, malgré *Cayeuxina precambrica* (Cayeux) des phtanites de Lamballe.

Je propose d'en faire un genre nouveau, dédié à Marcel Arnould, *Arnoldia*, avec les caractères : Test probablement fixé, constitué de plusieurs chambres en série linéaire. Paroi faite d'un matériel arénacé, siliceux, à ciment isotrope et également siliceux. Ouverture inconnue. *Espèce type : A. antiqua sp. nov.* avec les dimensions citées. *Provenance :* étage Birrimien, Haute-Comoé, Côte-d'Ivoire.

(*) Séance du 7 mai 1956.

BOTANIQUE. — *La plaque basale des Characées.*

Note de M. **Louis Grambast**, présentée par M. Roger Heim.

La plaque basale est issue d'une calcification de la cellule-sœur de l'oosphère. Les différentes formes réalisées peuvent caractériser les genres. Une plaque basale développée et unique semble exister chez toutes les *Charoideæ* vivantes et fossiles et chez celles-ci seulement. Dans le genre de *Tolypella* (*Nitelloideæ*) est mise en évidence une plaque composée de trois éléments correspondant aux cellules tournantes.

Dans les fructifications de nombreuses Characées vivantes et fossiles, l'orifice inférieur est fermé par une pièce calcaire que l'on peut appeler plaque basale. Cette plaque, qui jusqu'ici a très peu attiré l'attention des auteurs, mérite une étude précise car ses particularités semblent devoir fournir des indications très utiles pour la compréhension des affinités entre les espèces. Mise en évidence en 1947 par V. P. Maslov (1) sur des sections de *Tectochara merianii* (Heer) Gramb., la présence d'une plaque basale a ensuite été signalée chez quelques espèces par W. N. Croft (2) et K. Mädler (3).

La plaque prend naissance à la partie supérieure de la cage, élément dont il convient de préciser la signification. Chez *Chara hispida* L. où elle est particulièrement développée (*fig.* 1), la cage montre nettement trois parties représentant trois cellules superposées; la loge supérieure, la plus grande (*fig.* 1*a*) correspond à la cellule-sœur de l'oosphère dans laquelle est produit le dépôt calcaire qui forme la plaque; en dessous, la cellule nodale (*fig.* 1*b*) ne se calcifie pas; enfin l'entonnoir basal (*fig.* 1*c*) que présente cette espèce, correspond à la partie supérieure de la cellule pied. Chez d'autres formes la mince cloison qui sépare la cellule nodale de la cellule pied disparaît souvent.

En vérité, la présence d'une plaque basale est beaucoup plus générale que ne le montrent les quelques mentions qui en ont été faites jusqu'ici. Nous l'avons observée chez tous les représentants des *Charoideæ* que nous avons pu étudier, ceci, non pas en effectuant des sections, mais en isolant la plaque elle-même. Cette méthode offre le grand avantage de permettre de voir, non seulement la position, mais aussi la forme réelle de ces plaques. Celle-ci présente en effet des variations très importantes suivant les groupes.

Chez les *Chara* vivants et fossiles, la plaque a la forme d'un tronc de pyramide à base pentagonale (*fig.* 2). Cet élément, d'abord peu élevé, atteint au cours de son développement une épaisseur plus grande et peut venir occuper, comme chez *C. escheri* Al. Br. [(2), p. 217] et chez *C. hispida* L., toute la cavité correspondant à la cellule-sœur de l'oosphère. Sa face supérieure est très légèrement déprimée ou plane, sa partie inférieure qui se calcifie en dernier reste souvent concave.

Dans le genre *Tectochara* au contraire, la croissance en hauteur de la plaque est toujours très limitée et cette pièce reste mince, beaucoup plus large que haute, même dans les échantillons fortement calcifiés (*fig.* 3); la face supérieure lisse est faiblement concave et la face inférieure irrégulière, légèrement bombée.

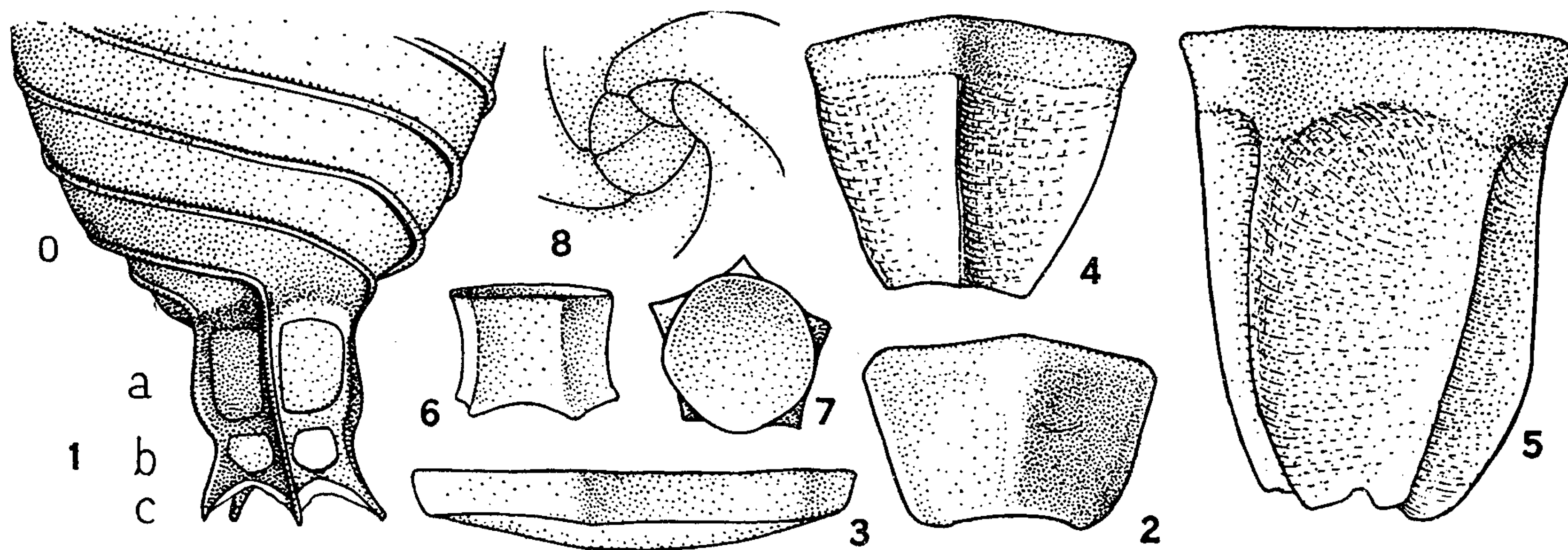


Fig. 1. — *Chara hispida* : *o*, paroi de l'oospore; *a*, *b*, *c*, cage (voir texte), × 100.
Fig. 2 à 6. — Plaque basale, profil, × 190. — 2, *C. hispida*; 3, *Tectochara merianii*; 4, *Brachychara medicaginula*; 5, *B. archiacii*; 6, *Sphærochara granulifera*.
Fig. 7. — *S. granulifera*, plaque vue par la face supérieure, × 190.
Fig. 8. — *Tolypella* n. sp., cellules tournantes en place vues de l'intérieur de la gyrogonite, × 280.

Chez les *Brachychara* (*fig.* 4, 5), la plaque basale, très différente de celle des *Tectochara*, se rapproche bien davantage de celle des *Chara*. Cependant elle est en général plus haute par rapport à sa largeur que dans ce dernier genre et présente la forme d'une pyramide plus complète, moins fortement tronquée, la face inférieure dirigée vers la cellule nodale étant beaucoup plus petite que la face supérieure accolée à l'œuf. De plus, les arêtes latérales de cette pyramide sont souvent saillantes, surtout vers la base, et légèrement incurvées. Enfin, la plaque des *Brachychara* paraît très souvent composée de deux parties qui se détachent facilement l'une de l'autre. Il s'agit bien toutefois d'éléments formés dans une seule cellule et la dualité apparente est due à une différence dans la calcification, identique à celle que, dans ces formes, on observe dans les cellules spiralées où la partie interne est opaque et friable, alors que la partie externe constitue une masse translucide.

Du genre *Sphærochara*, nous avons pu étudier *S. granulifera* (Heer) Mädler (*fig.* 6, 7), dans lequel la plaque basale est une colonne dont les faces latérales sont légèrement concaves; le disque supérieur lisse, plan ou concave, présente un contour pentagonal fortement arrondi; la base constitue une étoile pentagonale aux branches aiguës dont la largeur dépasse celle du disque supérieur. En place dans la gyrogonite, cette étoile est au niveau de la surface externe et ferme exactement le pore basal,

le disque supérieur est en continuité avec la surface interne de la fructification.

La plaque basale, qui semble morphologiquement assez constante à l'intérieur de chaque genre et présente le plus souvent de l'un à l'autre des différences sensibles, constitue un caractère générique important, très utile dans certains cas où par ailleurs des confusions sont possibles, comme entre *Tectochara* et *Chara* par exemple (5).

Si ces variations morphologiques peuvent caractériser les genres, la présence même d'une plaque basale unique et fortement calcifiée semble bien avoir une valeur diagnostique au niveau de la sous-famille. Nous l'avons en effet rencontrée chez toutes les *Characeæ Charoideæ* que nous avons pu étudier. Au contraire, chez les *Aclistocharoideæ sensu stricto* (4), la plaque basale paraît ne pas exister, au moins, d'après nos observations, dans le genre *Porochara.* De même chez *Raskyella peckii* Gramb., de la sous-famille des *Raskyelloideæ*, il n'y a pas de plaque basale développée.

Une disposition très particulière caractérise les représentants des *Nitelloideæ.* Chez les *Nitella* vivants on connaît le mode de formation des trois cellules tournantes qui, isolées latéralement aux dépens de l'initiale de l'oosphère, occupent finalement une position basale par rapport à celle-ci. Si les fructifications des *Nitella* ne sont pas connues à l'état fossile, il nous a été possible d'observer des échantillons de *Tolypella.* Dans ces gyrogonites très petites nous avons pu constater la présence de cellules tournantes parfaitement calcifiées qui constituent une sorte de plaque basale, différant toutefois essentiellement par sa structure de la pièce unique des *Charoideæ* formée aux dépens de la cellule-sœur. En effet, étant composée de trois éléments bien individualisés (*fig.* 8), se détachant facilement les uns des autres et qui, dans la même espèce, sont accolés de façon très variable, cet ensemble ne montre ni l'unité, ni la forme constante de la plaque des *Charoideæ.* On voit que la présence d'une plaque basale composée permet de reconnaître sûrement les représentants fossiles des *Nitelloideæ.*

Dans une note récente (4) nous avons, d'après des caractères du sommet de la gyrogonite, indiqué que les grandes formes tertiaires des genres *Brachychara* et *Tectochara* ne pouvaient être considérées comme des *Aclistocharoideæ* ainsi qu'on le faisait auparavant, mais devaient être rangées dans les *Charoideæ.* La présence d'une plaque basale bien calcifiée et unique chez toutes ces *Charoideæ* et, semble-t-il, chez elles seulement, confirme cette interprétation de la façon la plus nette.

(1) *Bull. Soc. Nat. Moscou*, 52 (Géol., 22), 1947.

(2) W. N. Croft, *Bull. Brit. Mus.* (Nat. Hist.), Géol., 1, n° 7, 1952.

(3) *Géol. Jb.*, 70, 1955.

(4) L. Grambast, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956.

(5) L. Grambast, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 8, 1956.

AGRONOMIE. — *Au sujet des anomalies morphologiques et pigmentaires chez le* Vitis vinifera *L.* Note de M. **Pierre-Marcel Durquéty**, présentée par M. René Souèges.

La Note présente les courbes de distribution des pourcentages de mosaïque observés pour trois cépages différents, ainsi que certains résultats d'irradiation de pépins aux rayons X.

Dans la Note du 4 octobre 1954 [1], la distribution (A) des résultats élémentaires observés est faite sans distinguer la part revenant à chaque cépage. Nous exposons ici, dans une première partie, les résultats observés indépendamment pour trois cépages : petit Manseng, Merlan rouge, Petit Verdau; dans une seconde partie, les résultats donnés par irradiation de pépins aux rayons X.

Résultats par cépage. — Le nombre des autofécondations réalisées jusqu'en 1954 est, en effet, suffisant pour permettre une étude des courbes de distribution des p observés (p étant le rapport du nombre des plantules à mosaïque cotylédonaire au nombre des plantules obtenues). Ces résultats sont rassemblés dans le tableau I.

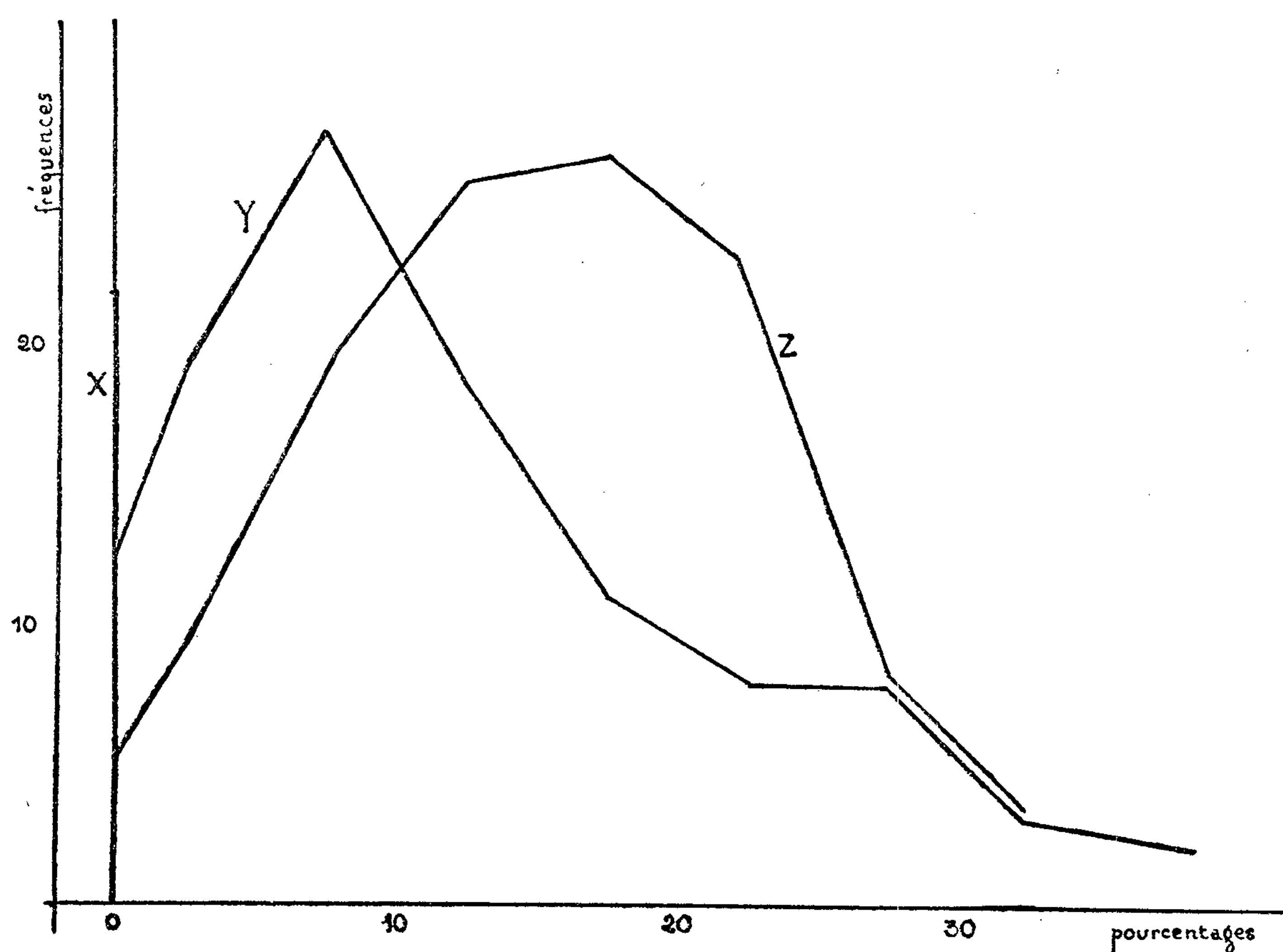
Tableau I.

Classe de p.	Points médians.	Nombre de descendances. (X).	(Y).	(Z).
0	0	22	11	5
0–5	2,5	–	19	9
5–10	7,5	–	28	19
10–15	12,5	–	19	26
15–20	17,5	–	11	27
20–25	22,5	–	8	23
25–30	27,5	–	8	8
30–35	32,5	–	3	3
35–40	37,5	–	2	–

Nous obtenons les courbes correspondantes (*fig.* 1) (X, petit Manseng; Y, Merlan rouge; Z, petit Verdau), X est une droite parallèle à l'axe des ordonnées : aucune plantule mosaïquée n'est apparue dans les descendances des plantes-mères de ce cépage; si (Z) est assimilable à la courbe normale de valeurs typiques $M(Z) = 14,97$, $s(Z) = 7,87$, (Y), par contre, est une courbe dissymétrique. Les courbes (X), (Y) et (Z), dans l'ordre, sont décalées les unes par rapport aux autres vers les valeurs supérieures des pourcentages de mosaïque.

Irradiations aux rayons X. — L'existence de ce décalage des courbes naturelles observées nous a incité à induire la mosaïque par irradiations de pépins. Cette possibilité nous a été offerte par MM. P. Lachapèle, R. Magimel et Paillé.

Les pépins stratifiés dans les conditions hivernales naturelles sont prélevés, lavés, et séjournent 48 h dans un exsiccateur contenant du chlorure de calcium. Ils sont irradiés immédiatement après aux rayons X sous 200 kV et 9 mA, à feu nu, à la dose de 25 R/mn et durant 3 h 30 mn.



Nous avons prélevé sur deux plantes-mères, étudiées auparavant du point de vue descendance et appartenant respectivement aux cépages petit Manseng et petit Verdau, des grappes autofécondées. Une partie des pépins provenant de ces grappes est semée sans traitement (a, b); l'autre partie est traitée suivant la technique ci-dessus (a', b'). Nous avons obtenu les résultats (tableau II) :

TABLEAU II.

		Germination (%).	Plantules mosaïquées (%).
Petit Verdau	a	81,1	19,7
	a'	66,0	100
Petit Manseng	b	53,9	0
	b'	38,0	100

En conclusion, nous pouvons affirmer que, si, dans les conditions naturelles, les populations de plantes-mères appartenant à différents cépages, donnent naissance, par autofécondation, à des courbes différentes de distribution de p, par contre, dans des conditions identiques d'irradiation, elles donnent naissance à 100 % de plantules à mosaïque cotylédonaire.

(1) P. M. DURQUÉTY, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 826.

EMBRYOLOGIE. — *La blastocinèse de l'embryon de la Pieuvre* (*Octopus vulgaris* L.). Note de M. **Adolphe Portmann** et Mlle **Katharina Wirz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le double retournement du germe chez le Poulpe est connu depuis 1875 (1), mais ce n'est qu'en 1933 que la généralité de ce fait a été constatée par Portmann (2), (3). Il a pu suivre de près, sur le vivant, le deuxième retournement de l'embryon dans une ponte de Pieuvre provenant de la région de Banyuls. C'est au Laboratoire Arago également que K. Wirz a eu la chance d'observer sur le vivant, en août 1955, la première blastocinèse.

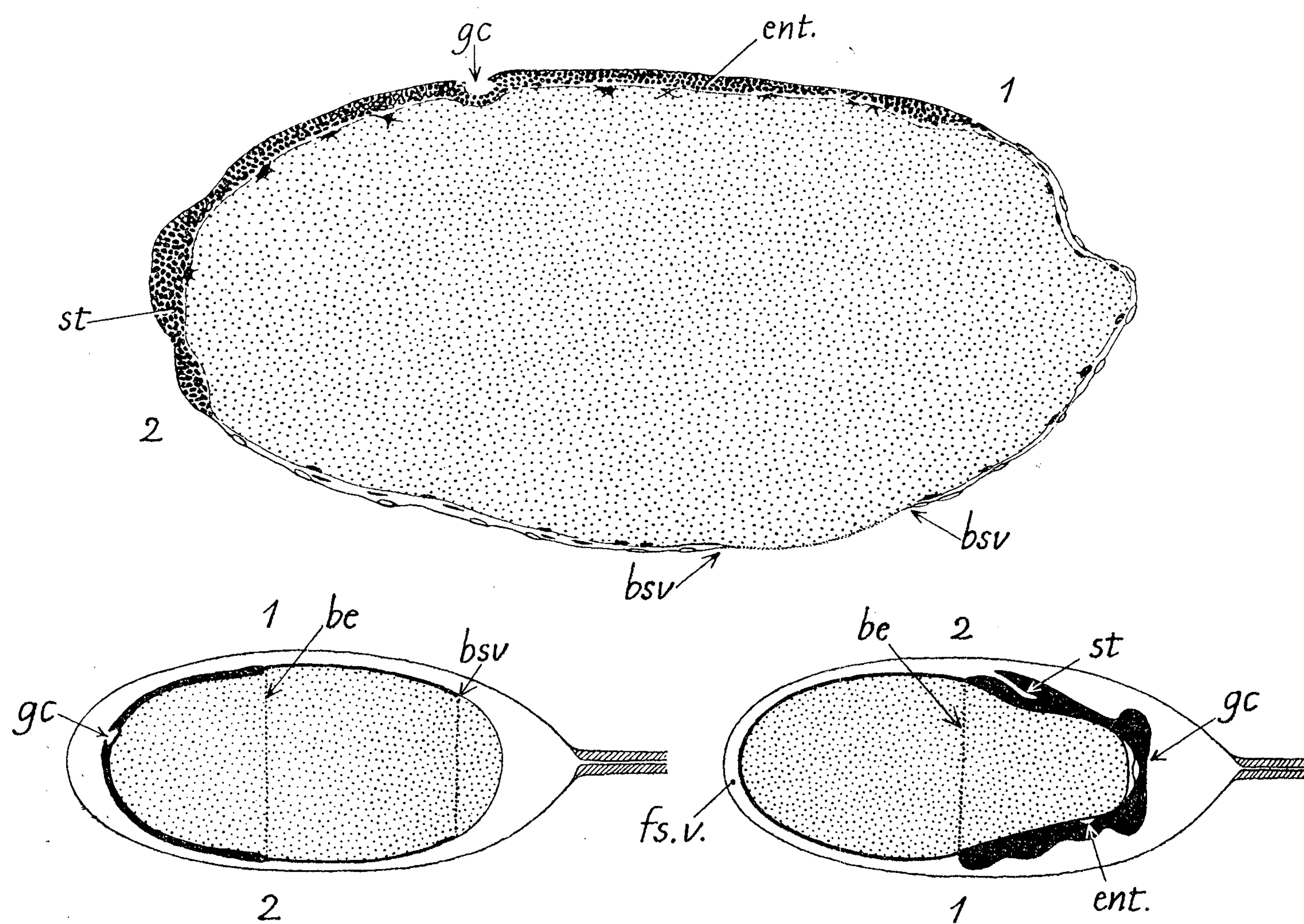
Le premier retournement seulement est une blastocinèse, intéressant le disque germinatif (et une grande masse vitelline ?). Le second mouvement est l'agissement complexe d'un embryon déjà très développé; on est tenté de parler d'un « comportement ».

La position initiale du germe de la Pieuvre est celle de tous les œufs de Céphalopodes : le disque embryonnaire est situé au pôle libre de l'enveloppe. Cette position est conservée jusqu'au stade VII (désignation des stades d'après Naef). On constate, en effet, avant que la fermeture du sac vitellin soit achevée, des contractions du vitellus au pôle végétatif. De nombreuses cellules libres (2) se réunissent au pôle animal. Le disque germinatif, qui laisse reconnaître les toutes premières ébauches du manteau, de la glande coquillière et des bras, se déplace tantôt d'un côté, tantôt de l'autre. Ensuite commence le changement de position. Le blastoderme émigre vers la tige en s'aplatissant, les ébauches gardant leurs positions relatives. Le mouvement engage le germe entier. Le bord d'enveloppement qui constitue le sac vitellin effectue un mouvement inverse à celui de la partie embryonnaire du germe. Ainsi, à la hauteur du processus, la partie libre du vitellus se trouve dans la position qu'indique notre figure. Le processus dure 6 à 7 h, à partir des premières contractions du vitellus jusqu'à l'installation du disque germinatif du côté opposé, c'est-à-dire vers la tige de l'enveloppe. L'enveloppe ne se déforme jamais pendant le mouvement du germe. Les œufs qui n'ont pas changé leur position au stade VIII meurent.

Ce n'est qu'après la blastocinèse que le sac vitellin est complété et que le stomodéum apparaît. Le mouvement a donc lieu très exactement entre les stades VII et VIII de Naef.

Les disques germinatifs que nous avons examinés se déplacent tous le long de la face ventrale, face de la plaque entodermique. Nos observations, cependant, ne sont pas encore assez nombreuses pour affirmer que la migration se fasse exclusivement dans ce sens.

S'agit-il d'un glissement du disque germinatif sur le vitellus ou d'une blastocinèse intéressant l'ensemble du disque et de la masse vitelline ? Sacarrao ([4]), pour *Tremoctopus violaceus*, est favorable à cette dernière hypothèse. En l'absence d'un examen expérimental, nous ignorons tota-



En haut : Coupe sagittale d'un embryon d'*Octopus* pendant la blastocinèse.
En bas : dessin schématique de l'embryon dans l'enveloppe; à gauche avant, à droite après la blastocinèse
Les chiffres marquent le bord ventral (1) et dorsal (stomodéal) (2) de l'embryon.
be, bord de l'embryon; *bsv*, bord du sac vitellin; *ent*, ébauche de l'entoderme; *fsv*, fermeture du sac vitellin; *gc*, glande coquillière; *st*, stomodéum ou son ébauche.

lement les causes de ce processus et sa signification éventuelle. Mais si la signification de la blastocinèse précoce nous échappe, nous avons le droit d'interpréter le second retournement comme un mouvement restituant la position initiale du germe, la seule qui permette l'action efficace de la glande d'éclosion (organe de Hoyle) sur l'enveloppe.

Étant donné les difficultés de l'élevage, l'étude du germe des Octopodes n'a pas été poussée aussi loin que celle du germe des Décapodes. C'est une raison de plus pour attirer l'attention des chercheurs sur cette blastocinèse, totalement absente chez les Décapodes et qui semble un trait général des Octopodes Incirrates (les seuls dont l'ontogenèse soit connue). L'énigme

de l'évolution de l'œuf des Céphalopodes, la position isolée de ce germe à segmentation partielle dans un ensemble du type spiralien — tout cela dirige notre attention vers les particularités encore inexpliquées de l'ontogenèse de ce groupe. La blastocinèse du germe des Octopodes en est une des plus remarquables.

(1) E. R. LANCESTER, *Quart. J. Micr. Sc. N. S.*, 15, 1875.
(2) A. PORTMANN, *Arch. Zool. Exp. Gén. Notes et revue*, 76, 1933, p. 1.
(3) A. PORTMANN, *Revue Suisse Zool.*, 44, 1937, p. 20.
(4) G. SACARRAO, *Arquivos Museo Bocage*, 1950, p. 22.

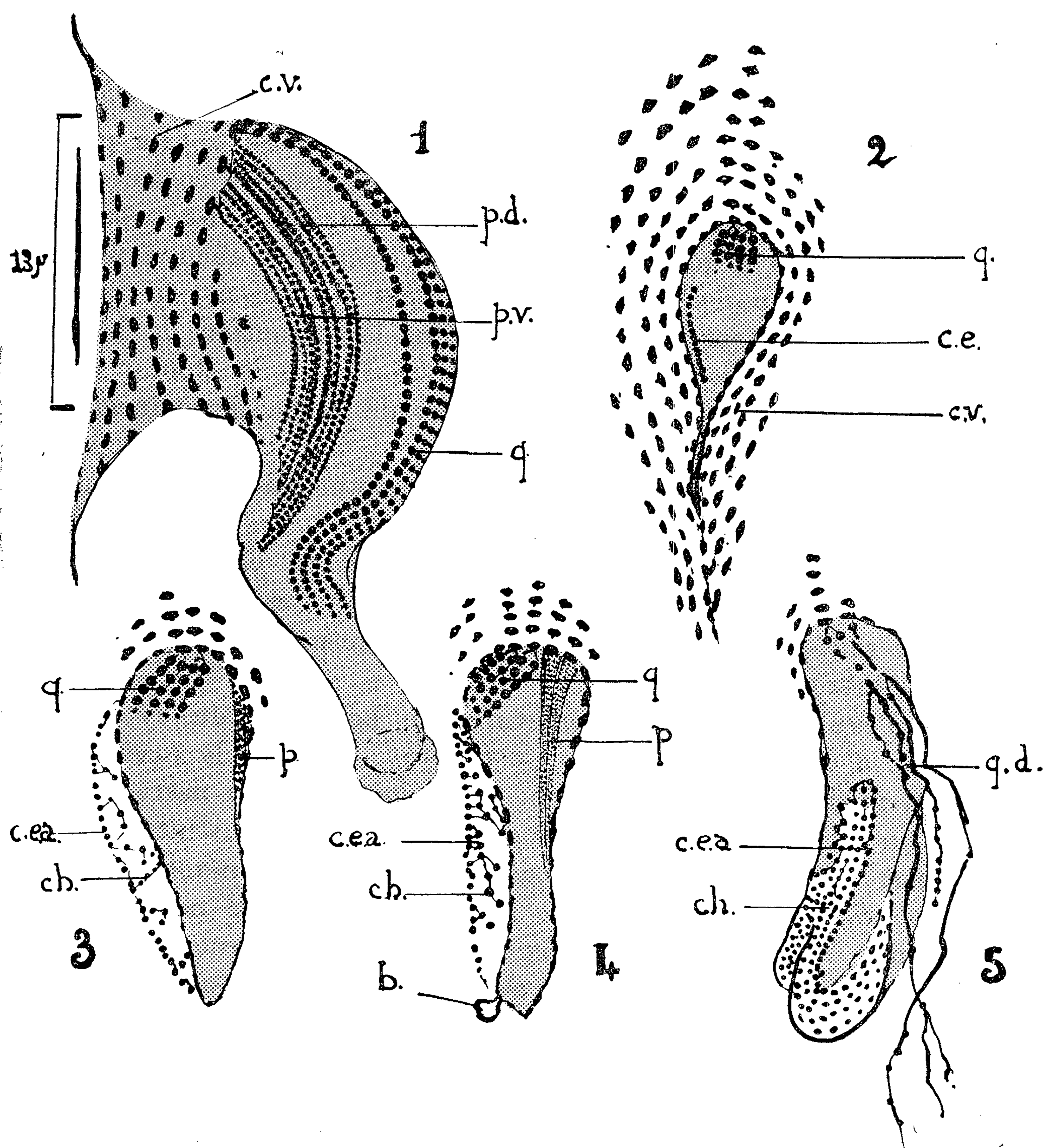
BIOLOGIE. — *L'évolution de la ciliature buccale pendant l'autogamie et la conjugaison chez* Paramecium aurelia. Note de Mlle **MADELEINE ROQUE**, transmise par M. J. Tréfouël.

Au cours de l'autogamie et de la conjugaison chez *P. aurelia*, les structures buccales sont résorbées. Une nouvelle bouche sera formée ; son infraciliature provient des cinétosomes de la cinétie endorale ; les structures cytoplasmiques dérivent d'un bourgeon sans relation directe avec la cinétie endorale.

R. Hertwig (1) a observé au cours de la conjugaison de *P. aurelia*, la dégénérescence de la bouche et la néoformation d'une nouvelle bouche à partir de l'ancienne et W. E. Diller (2) a noté des déformations du cytostome au cours de l'autogamie. Nous avons étudié l'évolution de l'infraciliature chez *P. aurelia*, stock 51, variété 4, de T. M. Sonneborn. L'autogamie et la conjugaison ont été déclenchées expérimentalement suivant la technique de T. M. Sonneborn (3). C'est la seule méthode qui permette de sérier les stades et de se faire une idée exacte du déroulement du processus.

La bouche s'ouvre sur l'avant, un peu au-dessous de l'équateur et à droite de la ligne antéropostérieure. Suivant une ligne sigmoïde, elle s'enfonce dans le cytoplasme, vers l'arrière, et aboutit dans une vacuole digestive. Pour désigner les différentes parties du cytostome, nous avons adopté la terminologie proposée par J. O. Corliss (4), d'après V. Gelei et utilisée par A. Yusa (5), pour l'étude des organelles buccales de *Paramecium*. Le *quadrulus* se trouve contre la paroi dorsale, constitué de quatre cinéties cheminant le long du cytostome et aboutissant au-dessus de l'entrée du cytopharynx (*fig.* 1). Sur le côté gauche, est le *peniculus* comprenant deux groupes de quatre cinéties formant le peniculus ventral et le peniculus dorsal. Enfin, sur le bord droit, abrupt, de la bouche est située une frange ciliaire, appelée *membrane endorale*, placée près de la cinétie vestibulaire la plus profonde et parallèle à elle (*fig.* 2).

L'étude concomittante de l'infraciliature et de l'appareil nucléaire, au cours de l'autogamie, montre que la néoformation de la ciliature buccale est très précoce. Les premiers signes de la réorganisation peuvent,



P. aurelia, stock 51, var. 4.

Cytostome : 1. Vue latérale gauche ; 2. Vue latérale droite ; 3, 4, 5. Vues ventrales durant l'autogamie. b., bourgeon; ch., champ ciliaire; c.e., cinétie endorale; c.e.a., cinétie endorale allongée; c.v., cinéties vestibulaires; p.d., peniculus dorsal; p.v., peniculus ventral; q., quadrulus; q. d., quadrulus en dégénérescence.

en effet, être observés dès le début de la prophase de la première mitose hétérotypique. Les cinétosomes de la cinétie de la membrane endorale (cinétie endorale) se multiplient en restant alignés et en progressant vers

l'arrière. Il en résulte une élongation de cette cinétie endorale qui atteindra l'extrémité postérieure du vestibule. A ce moment, la première mitose réductionnelle est terminée, les individus possèdent quatre micronucléi. Ensuite, un champ ciliaire se forme par divisions successives des cinétosomes de la cinétie endorale, tandis que le peniculus et le quadrulus restent inchangés (*fig.* 3 et 4). Quand la deuxième mitose prézygotique est conclue, les cinétosomes du champ ciliaire, jusque là disposés sans ordre, s'orientent suivant des lignes parallèles à la cinétie endorale (*fig.* 5). Le peniculus s'est effacé, le quadrulus dégénère. Leur dégénérescence commence bien après la formation de l'ébauche cinétosomienne; les deux processus se poursuivent ensuite simultanément. Nous n'avons vu aucune figure qui permettrait de supposer que les cinétosomes provenant du quadrulus et du peniculus anciens interviennent dans la formation de la bouche nouvelle. Ses structures ciliées sont organisées dans le champ stomatogène, formé par la division des cinétosomes de la cinétie endorale. Cette dernière est donc une « cinétie stomatogène » ([6]). Cela ne veut pas dire, naturellement, qu'elle porte en elle seule la responsabilité de la formation de la bouche, mais, simplement, qu'elle fournira les cinétosomes aux dépens desquels s'organisent les cinéties buccales. Conformément aux conceptions de A. Lwoff ([7]), c'est l'interréaction des cinétosomes et du cytoplasme sous-jacent qui, en définitive, gouverne la morphogénèse des organites cilifères.

Durant l'évolution de l'infraciliature, un bourgeon du cytostome se forme sous la cuticule à la partie postérieure droite de la cavité buccale (*fig.* 4). Il apparaît quand l'ébauche cinétosomienne est nettement constituée, à un moment où le quadrulus et le peniculus sont intacts, c'est-à-dire, avant qu'une dégénérescence des structures cinétosomiennes de l'ancienne bouche soit perceptible. Le bourgeon buccal néoformé s'isole de l'ancienne bouche, mais les rapports des deux structures sont tels que la nouvelle bouche, qui se développe au lieu et place de l'ancienne, semble se former à ses dépens. A la formation du syncaryon, la bouche est entièrement reconstituée.

Les modifications de la bouche qui se produisent au cours de la conjugaison sont difficiles à analyser en raison de l'union des conjoints. Les quelques figures claires que nous avons pu voir nous permettent cependant d'affirmer que, dans ses grandes lignes, la néoformation de la bouche au cours de la conjugaison est comparable à celle que nous avons observée au cours de l'autogamie. Dans l'un et l'autre cas, la morphogénèse buccale se déroule au cours des trois mitoses prézygotiques.

([1]) *Abhandl. Bayer. Akad. Wiss*, 17, 1889, p. 153-233.

([2]) *J. Morph.*, 59, 1936, p. 11-67.

(3) *J. Exp. Zool.*, **113**, 1950, p. 87-143.
(4) *J. Protozool.*, **2**, 1955 (suppl.), p. 12.
(5) *J. Protozool.*, **2**, 1955 (suppl.), p. 6.
(6) E. Chatton, A. et M. Lwoff et J. L. Monod, *C. R. Soc. Biol.*, **108**, 1931, p. 540-544.
(7) *Problems of Morphogenesis in Ciliates*, Wiley, New-York, 1950.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dosage de l'α-tocophérol du sang humain par chromatographie sur papier.* Note de Mlle **Liliane Delmas**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La méthode de dosage que nous proposons comprend : la saponification du sérum, la séparation des constituants de l'insaponifiable par chromatographie de partage sur papier en phases inversées, en une dimension, la révélation des chromatogrammes et l'évaluation des taches dues à l'α-tocophérol; celle-ci est effectuée par simple comparaison visuelle avec les taches données par des témoins déposés simultanément avec les extraits sur le même chromatogramme.

La saponification est réalisée sur des prises d'essai pouvant varier de 0,5 à 0,1 ou 0,05 cm^3 de sérum, en atmosphère d'azote et en présence de pyrogallol qui prévient toute oxydation (1) lors de l'extraction de l'insaponifiable. Le sérum est introduit dans 3 cm^3 d'une solution à 1,7 % de pyrogallol dans l'alcool éthylique à 95°, mesurés dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif pour barbotage d'azote. Le ballon, constamment agité, est chauffé progressivement pendant 2 mn; 0,2 cm^3 d'une solution de potasse (4 g KOH + 2,7 cm^3 H_2O) sont alors ajoutés et la température du milieu est maintenue 4 mn à 76° ± 1° C. Ces conditions assurent l'hydrolyse complète des lipides, nécessaire à la séparation ultérieure sur papier, sans altérer l'α-tocophérol : un chauffage prolongé s'avère inutile (tableau II). Elles conviennent aussi à la saponification de sang total sur lequel nous avons effectué quelques dosages. L'insaponifiable, extrait à l'éther de pétrole (40-60°), est desséché en présence d'acétone, tout emploi de SO_4Na_2 anhydre étant évité, puis dissous dans un volume connu d'éther de pétrole ou d'acétone et, sans purification ultérieure, étudié sur chromatogramme.

Nous utilisons pour phase fixe du blanc de baleine purifié auquel nous ajoutons, dans la proportion de 4 %, un sel ferrique de l'acide undécylique. Utilisé d'abord seul (2), ce sel s'est révélé inapte à la dissolution complète des extraits étudiés; ainsi dilué, il assure, lors de la révélation par le ferricyanure de potassium, les avantages publiés et confère à la méthode sa sensibilité. Les papiers Arches 302, de 8 à 12 cm de large sur 9 cm de haut, sont imprégnés par immersion dans une solution dans l'éther de pétrole (60-65°) généralement à 2,6 % de ce mélange. Le parcours ascen-

dant de l'acétone aqueuse (25 % d'eau) utilisée pour phase mobile, fixé à 8 cm environ, demande 1 h à 22° C. Des conditions opératoires rigoureusement déterminées permettent d'obtenir les taches dues à l'α-tocophérol nettement délimitées, bleu vif (bleu de Turnbull) sur fond jaune très pâle et de faibles dimensions : 5 à 6 mm de diamètre. Les évaluations les plus précises sont obtenues pour 0,4 à 0,9 μg d'α-tocophérol, mais 0,05 μg sont encore décelables. Aussi, selon les cas, les insaponifiables déposés correspondent à des quantités de sérum variant de 0,05 à 0,125 cm³ : les prises d'essai de 0,5 cm³ permettent le plus souvent cinq déterminations sur chromatogramme. Les dépôts des extraits sont encadrés par des témoins d'α-tocophérol augmentant de 0,05 ou 0,1 μg; extraits et témoins sont déposés dans l'acétone aqueuse (10 % d'eau). Une différence de 0,02 μg entre deux taches est aisément appréciable quand celles-ci sont de forme et surface peu différentes. Les écart-types, donnés dans le tableau suivant, correspondent, pour chaque exemple, aux évaluations effectuées à partir des différents dépôts d'un seul insaponifiable.

TABLEAU I.

Sérum A ([3]).			*Sang total* A ([3]).			*Sérum* B.		
([1])	([2])	mg/1 000 cm³	([1])	([2])	mg/1 000 cm³	([1])	([2])	mg/1 000 cm³
0,5	5	8,7 ± 0,3	0,6	4	5,02 ± 0,10	0,56	5	8,57 ± 0,24
0,5	5	8,73 ± 0,13	0,6	3	5,00 ± 0,09	0,56 ([4])	5	8,62 ± 0,18

([1]) Prise d'essai en centimètre cube. ([2]) Nombre de dépôts sur papier. ([3]) Prélevés à la même heure sur la même personne. ([4]) Avec chromatographie dans C_6H_6 sur floridine.

La précision obtenue permet d'éviter l'élution des taches, utilisée en général dans les dosages des tocophérols ([3]) et de n'opérer que sur de faibles prises d'essai initiales.

Nous avons mis en évidence l'efficacité des séparations sur chromatogramme malgré le faible développement adopté et la présence prépondérante de substances étrangères à l'α-tocophérol dans les insaponifiables sanguins. Nous avons effectué, en particulier, de nombreux dosages comparatifs avec addition de vitamine A et de β-carotène ou avec adsorption de ces corps réducteurs par chromatographie des insaponifiables en solution benzénique sur floridine ([4]) : les taux d'α-tocophérol trouvés sur un sérum soumis ou non à ces traitements se révèlent identiques. La vitamine A alcool (R_F 1) et les caroténoïdes (trois taches distinctes : R_F 0,1, 0,36 et 0,70 pour un R_F 0,45 de l'α-tocophérol et 0,50 du γ-tocophérol) ne sont révélés que pour des sérums riches. Par ailleurs, par chromatographie sur floridine des insaponifiables dissous dans un mélange éther de pétrole-benzène (75 : 25), nous avons pu obtenir l'adsorption de la majeure partie de leur cholestérol : le R_F de l'α-tocophérol de ces extraits n'est pas modifié.

La forte proportion des substances stéroliques (large tache blanche non révélée de R_F 0,25) ne joue donc aucun rôle solvant, sur l'α-tocophérol en particulier. Les constituants de l'insaponifiable exercent d'ailleurs une action protectrice sur la vitamine E, notamment lors des évaporations et des dépôts. Cet ensemble d'observations écarte donc la nécessité des purifications des extraits utilisées généralement par les auteurs ([5]). Aussi la durée requise pour un dosage est-elle d'environ 2 h 30 mn.

Une série de dosages sur le même sérum (taux : 9,70 mg/l) est présentée dans le tableau suivant : une seule prise d'essai a été saponifiée dans chaque cas avec ou sans quantité d'α-tocophérol (0,5 à 2 μg) ajoutée en solution alcoolique au sérum avant saponification.

TABLEAU II.

Prise d'essai (cm³).	Pour 1 000 cm³ (mg).	Prise d'essai (cm³).	μg ajoutés.	Quantité dans la prise d'essai (μg) calculée	trouvée	Erreur (%).
0,5.........	9,7	0,5........	2	6,85	6,85	0
0,5 ([1])......	9,7	0,5 ([3]).....	2	6,85	6,82	—1,5
0,5 ([2])......	9,68	0,5........	1	5,85	5,82	—3
0,5 ([3])......	9,73	0,2........	1	2,94	2,9	—4
0,2.........	9,85	0,2........	0,5	2,44	2,46	+4
0,1.........	9,8	0,1........	1	1,97	1,96	—1
0,05........	9,7	0,1........	0,5	1,47	1,47	0
		0,05.......	0,5	0,99	0,98	—2

([1]) En présence de 2 μg d'acétate de vitamine A. ([2]) 6 mn. ([3]) 9 mn de chauffage après addition de la potasse.

Dans le tableau III figurent les taux trouvés dans quelques sérums : ils reproduisent la moyenne de nombreuses répétitions sur des prises d'essai différentes.

TABLEAU III.

Sérum.	mg/l.	Sérum.	mg
Conservé 6 mois à — 20° C...	5,5	Femme enceinte au moment de l'accouchement : début du travail....................	11,5
Homme sain, 20 ans (juin)...	7,7	Accouchement 19h 45......	11,6
	8,2	Accouchement 22h 45......	11,4
	9,0		
Femme enceinte (9ᵉ mois)....	13,5	Le lendemain matin..........	8,8

Des sérums variés, plus ou moins riches en lipides, prélevés sur des sujets sains ou malades, à jeun ou non, ont été étudiés. L'absence d'altération de l'α-tocophérol des sérums conservés plusieurs semaines à — 20° C ([6]) a été confirmée. Les taux les plus fréquemment trouvés chez des sujets normaux sont de 8 à 10 mg pour 1000 cm³ de sérum.

(1) J. Tosic et T. Moore, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 498.
(2) J. Guérillot, A. Guérillot-Vinet et L. Delmas, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1295.
(3) *Voir* bibliographie dans J. Green, S. Marcinkiewicz et P. R. Watt, *J. Sc. Foot Agr.*, 6, 1955, p. 274.
(4) A. Emmerie et C. Engel, *Rec. Trav. Chim.*, 58, 1939, p. 283.
(5) *Voir* bibliographie dans R. Beckmann, *Int. Z. Vitf.*, 24, 1952, p. 393.
(6) M. L. Quaife, N. S. Scrimshaw et O. H. Lowry, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 1229.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'absorption de la vitamine* B_{12} *radioactive par l'intestin isolé du Rat.* Note de Mlle **Janine Weis**, présentée par M. Léon Binet.

L'absorption intestinale de la vitamine B_{12} exige la présence d'un « facteur intrinsèque » sécrété par la muqueuse gastrique (Castle). Dans l'anémie pernicieuse où cette sécrétion fait défaut, l'administration par voie orale de ce facteur supplée à la carence en facteur intrinsèque.

Afin d'être renseigné sur le mode d'action du facteur intrinsèque, on a étudié, dans le présent travail, la fixation et la rétention de la vitamine B_{12} par des fragments d'intestin de Rat en survie, mis en contact avec un milieu de Krebs contenant de la vitamine B_{12} à cobalt radioactif (^{60}Co).

Les comptages furent effectués au moyen d'un compteur sans fenêtre qui enregistre les désintégrations libérant des radiations.

L'expérience a été effectuée sur des segments d'intestin depuis le jéjunum jusqu'à la fin de l'iléon. Ces segments furent découpés en deux rectangles de dimensions égales (1). La respiration de tels fragments, baignant dans le milieu de Krebs, reste constante pendant plus de 3 h; d'autre part, des lavages répétés dans un milieu de Krebs pendant une durée supérieure à 1 h dans l'appareil de Warburg ne modifient pas la respiration cellulaire.

L'intensité de la respiration varie, suivant le segment, de 5,5 mm^3 de O_2 à 14 mm^3 de O_2 par milligramme et par heure. On a, en conséquence, mesuré l'activité des fragments d'intestin par rapport à des témoins constitués par des fragments situés dans le même segment et soumis à des conditions définies.

Dans une recherche sur des fragments d'intestin traités préalablement avec une solution de vitamine B_{12} à ^{60}Co et lavés ensuite à deux reprises pendant des temps variables, chaque fois avec 20 ml de milieu de Krebs dans l'appareil de Warburg, on a obtenu les résultats du tableau I.

L'examen du tableau montre que deux lavages, d'une durée inférieure à 30 mn, avec 20 ml de liquide de Krebs, ne suffisent pas pour éliminer la vitamine B_{12} diffusible. En revanche, lorsque la durée de chacun des deux lavages atteint ou dépasse 30 mn, la proportion de vitamine B_{12} retenue par l'intestin reste constante, même si la durée de chacun des deux lavages dépasse une heure.

TABLEAU I. — *Rétention de* B_{12} *à* ^{60}Co *dans l'intestin du Rat après lavage avec le milieu de Krebs pendant un temps variable* = (A).

La rétention a été comparée à celle fournie par un fragment homologue d'intestin en contact pendant 2 fois 20 mn avec des solutions fraîches de liquide de Krebs = (B).

		Durée de chaque lavage (en mn).					
		5.	10.	15.	30.	45.	60.
Nombre de coups par minute pour 100 mg d'int. sec.	Essai (A).........	520	430	580	480	420	380
	Témoin (B).......	365	450	470	610	520	500
	B/A.............	0,68	1	0,8	1,27	1,24	1,30

Ces expériences apportent la preuve définitive que la vitamine B_{12}, une fois fixée par l'intestin, est retenue avec ténacité et quelle a perdu son pouvoir de diffusion. Parmi les facteurs susceptibles d'agir sur l'absorption intestinale de la vitamine B_{12}, nous avons étudié le rôle d'un extrait de muqueuse gastrique du Rat, et celui de la concentration en vitamine B_{12} du milieu. Les recherches avec l'extrait de muqueuse gastrique de rat ont donné des résultats inconstants. En faisant varier la concentration en vitamine B_{12} radioactive du milieu, de 0,32 mμg à 8,6 mμg/ml de milieu, correspondant à une radioactivité de 320 à 8 600 coups par minute (c. p. m.) par millilitre de solution, on obtient les résultats suivants :

TABLEAU II.

Influence de la concentration en vitamine B_{12} *du milieu de Krebs sur la fixation de* B_{12} *par des fragments d'intestin lavés deux fois pendant* 30 *mn avec* 20 *ml de solution de Krebs* (app. de Warburg).

Résultats indiqués en coups par minute et par millilitre de liquide ou gramme d'intestin frais = (A). Essai témoin effectué sur un morceau homologue d'intestin dans des conditions standard (milieu : 0,54 mμg B_{12}/ml = 540 c. p. m./ml, mis en contact pendant 2 h, puis deux lavages pendant 30 mn avec 20 ml de solution de Krebs) = (B).

		Essai (A).	Témoin (B).	A-B.
Teneur en B_{12} du milieu (en c. p. m./ml)	320...........	100	200	— 100
	1 100...........	1 100	430	670
	1 700...........	1 600	430	1 170
	2 300...........	1 300	250	1 050
	2 900...........	1 500	480	1 020
	3 600...........	1 780	460	1 320
	4 100...........	1 500	180	1 320
	4 700...........	2 000	205	1 795
	5 700...........	2 300	285	2 015
	6 700...........	2 400	226	2 174
	7 600...........	2 840	250	2 590
	8 600...........	3 600	230	3 370

On constate que la vitamine B_{12} retenue par l'intestin après élimination par lavage de la fraction diffusible varie dans l'ensemble avec la concentration en B_{12} du milieu.

Ainsi, la concentration moléculaire de la vitamine B_{12} dans le milieu est un des facteurs principaux de la fixation et de la rétention de cette vitamine dans la muqueuse intestinale. Cette fixation constitue la première étape de l'absorption intestinale de la vitamine B_{12}.

(1) L. RAINE et A. L. LATNER, 3e *Congrès intern. de Biochimie*, Bruxelles, 1955, Résumé des Communications, p. 117.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure chimique des acides phleimycoliques dicarboxyliques* (1). Note de Mlle **RAYMONDE CLERMONTÉ** et M. **EDGAR LEDERER**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons isolé des cires d'une souche de *Mycobacterium phlei* un mélange de deux acides mycoliques dicarboxyliques et cétoniques $C_{68}H_{132}O_6 \pm 3CH_2$ (II) et (III).

Peck et Anderson (2) ont isolé de *Mycobacterium phlei* un acide phleimycolique $C_{70}H_{138}O_6$, F 56-57°, $[\alpha]_D + 6,1°$, indice d'iode 16,6. Cet acide a deux carboxyles et un hydroxyle; la nature du sixième atome d'oxygène et de l'insaturation n'a pas été éclaircie; la pyrolyse du diester méthylique a donné, avec un rendement de 75 % de la théorie, un ester tétracosanoïque F 55-56° (F de l'acide 75-76°) qui semblait être ramifié. Les auteurs ont admis que leur acide phleimycolique était un mélange de deux ou plusieurs acides.

Plus tard, Barbier et Lederer (3) ont décrit deux acides phleimycoliques monocarboxyliques, dihydroxylés, $C_{83}H_{166}O_4 \pm 5\,CH_2$, isolés d'une autre souche de *M. phlei*; la pyrolyse de ces acides a donné l'acide tétracosanoïque normal; la structure (I) a été proposée pour ces deux acides apparemment isomères.

D'après des essais inédits de A. Ginsburg, de notre laboratoire, les lipides d'une souche de *M. phlei*, fournis par le Docteur A. Snow (Imperial Chemical Industries, Manchester), semblaient contenir un acide mycolique dicarboxylique correspondant à celui décrit par Peck et Anderson (2). La présente Note apporte quelques précisions sur cet acide.

La saponification des cires C et D donne un mélange d'acides d'où nous avons isolé par chromatographie sur alumine, une fraction F 55°, $[\alpha]_D + 6° \pm 0°,5$ ($CHCl_3$), fortement retenue par l'adsorbant et éluée par de l'éther contenant 1 % d'acide acétique.

Les résultats exposés ci-dessous montrent que cette fraction est un mélange de deux acides mycoliques (II) et (III) qui ont un OH, un CO et deux car-

boxyles et qui diffèrent par la longueur d'une chaîne latérale en α de l'un des carboxyles.

L'analyse fonctionnelle de ces acides ne semble pas gênée par cette inhomogénéité et les résultats concordants des analyses élémentaires des dérivés décrits ci-dessous semblent indiquer qu'ils ont, à part la longueur de la chaîne latérale en α d'un des carboxyles, une structure très voisine, sinon identique. Pour simplifier l'exposé, nous continuerons à parler d'« acide dicarboxylique », étant entendu qu'il s'agit toujours du mélange des deux acides (II) et (III).

Les analyses élémentaires des dérivés énumérés ci-dessous, qui tous ont été soigneusement purifiés par chromatographie, nous conduisent à envisager la formule $C_{68}H_{132}O_6 \pm 3\,CH_2$ pour ces acides; cette formule n'est pas incompatible avec celle proposée par Peck et Anderson ([2]).

Le *diester méthylique* (IV) fond à 45-47° [$C_{70}H_{136}O_6$, calculé %, C 78,29; H 12,76; (O)—CH_3 $2\times 1,39$; P. M. 1073,8; trouvé %, C 77,87; 77,89; H 12,80, 12,46; (O)—CH_3 3,15, 2,96; P. M. (Rast) 910].

Le diester (IV) est *saturé* (indice d'iode nul, pas d'absorption ultraviolette). La présence d'*un seul hydroxyle* est prouvée par l'obtention d'un *monoacétate* du *diester méthylique* (V) F 31° ($C_{72}H_{138}O_7$, calculé %, C 77,49; H 12,45; trouvé %, C 77,52; H 12,33) et d'un diester *mono-anhydromycolique* (VI), F 38-40° [$C_{70}H_{134}O_5$ calculé %, C 79,66; H 12,79; (O)—CH_3 $2\times 1,42$; trouvé %, C 79,69; H 12,57; (O)—CH_3 2,95] obtenu par déshydratation de (IV). Les spectres infrarouges de ces deux substances (V) et (VI) ne présentent plus de bandes OH.

La position de l'hydroxyle en β d'un des carboxyles est indiquée :

1° par la forte absorption ultraviolette (λ_{max} 220 mμ, $\varepsilon = 11200$ dans l'hexane) du diester mono-anhydromycolique (VI);

2° par l'oxydation chromique du diester (IV) qui conduit à un *dicéto-diester méthylique* (VII), F 42-43° [$C_{70}H_{134}O_6$, calculé %, C 78,44; H 12,59; (O)—CH_3 $2\times 1,39$; trouvé %, C 78,45; H 12,54; (O)—CH_3 2,74] présentant l'absorption caractéristique d'un β-cétoester (λ_{max} 260 mμ, $\varepsilon = 800$ dans l'hexane).

3° par la saponification du dicéto-diester (VII) qui donne un *monoacide dicétonique* (VIII), ayant un équivalent de titration de 1000 [calculé 1013; trouvé pour le diacide initial (II + III) : 500]. L'ester méthylique fond à 70-72° [$C_{68}H_{132}O_4$, calculé %, C 80,61; H 13,13; (O)—CH_3 1,48; trouvé %, C 80,74; H 13,00; (O)—CH_3 1,63].

4° par la réaction de pyrolyse décrite plus loin.

L'existence d'un *groupement cétonique* dans l'acide dicarboxylique (II + III) a été prouvée par la formation d'une *oxime* F 38-40° (IX) de l'anhydro-diacide ($C_{68}H_{131}O_5N$, calculé %, N 1,34; trouvé %, N 1,1) et est en accord avec la présence d'une bande infrarouge à 1700-1710 cm^{-1} qui se trouve dans les

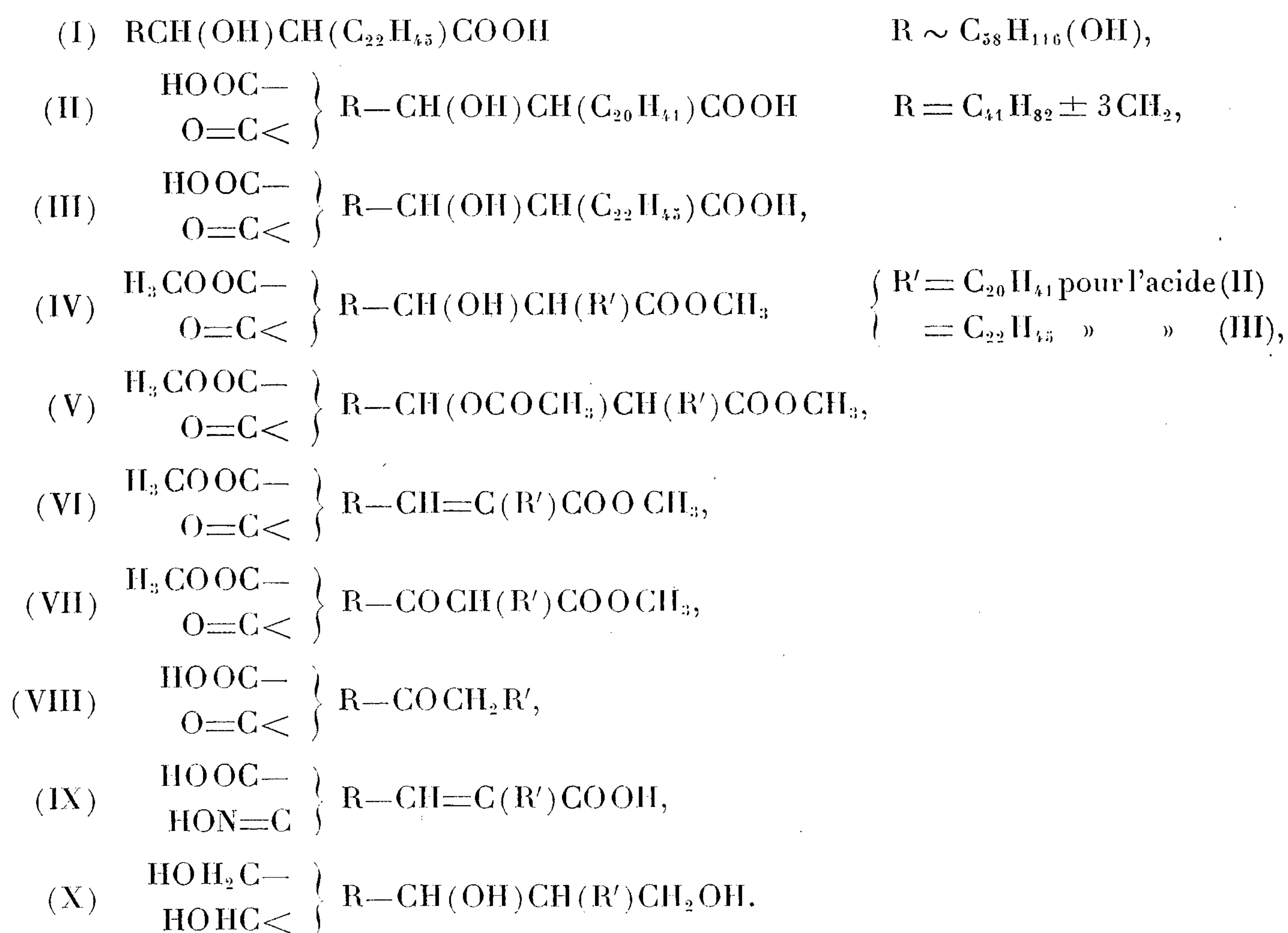
spectres des dérivés (IV) à (VIII), à côté de la bande ester à 1730-1740 cm^{-1}. Ce groupement carbonyle n'est pas en β d'un carboxyle.

Des acides mycoliques cétoniques (acides mycoloniques) ont été trouvés précédemment dans la souche bovine Vallée, dans le BCG et dans la souche humaine R_1 ([4]).

La réduction du diester méthylique (IV) par $LiAlH_4$ donne un *tétrol* F 54° (X) ($C_{68}H_{138}O_4$, calculé %, C 80,13 ; H 13,65; trouvé %, C 79,98; H 13,37).

Le dosage de (C)—CH_3 effectué sur l'acide phleimycolique dicarboxylique (II + III) indique la présence de deux ramifications seulement (calculé : 2(C)—CH_3 2,78 % ; trouvé : 2,74, 2,82 %). Le radical R des formules (II) à (X) contient donc une ramification.

La *pyrolyse* à 250-300° du diester mycolique (IV) donne un ester F 50-53° ([5]). Après saponification nous en avons obtenu une fraction acide F 73-76°. L'analyse du spectre de diffraction des rayons X (effectuée par Mme S. Barbezat) a montré qu'il s'agissait d'un mélange de 60 % environ d'acide docosanoïque normal et de 40 % environ d'acide tétracosanoïque normal.



(I) $RCH(OH)CH(C_{22}H_{45})COOH$ $R \sim C_{58}H_{116}(OH)$,

(II) $\left.\begin{matrix} HOOC- \\ O{=}C< \end{matrix}\right\}$ $R-CH(OH)CH(C_{20}H_{41})COOH$ $R = C_{41}H_{82} \pm 3CH_2$,

(III) $\left.\begin{matrix} HOOC- \\ O{=}C< \end{matrix}\right\}$ $R-CH(OH)CH(C_{22}H_{45})COOH$,

(IV) $\left.\begin{matrix} H_3COOC- \\ O{=}C< \end{matrix}\right\}$ $R-CH(OH)CH(R')COOCH_3$ $\left\{\begin{matrix} R' = C_{20}H_{41} \text{ pour l'acide (II)} \\ = C_{22}H_{45} \text{ » » (III)}, \end{matrix}\right.$

(V) $\left.\begin{matrix} H_3COOC- \\ O{=}C< \end{matrix}\right\}$ $R-CH(OCOCH_3)CH(R')COOCH_3$,

(VI) $\left.\begin{matrix} H_3COOC- \\ O{=}C< \end{matrix}\right\}$ $R-CH{=}C(R')COOCH_3$,

(VII) $\left.\begin{matrix} H_3COOC- \\ O{=}C< \end{matrix}\right\}$ $R-COCH(R')COOCH_3$,

(VIII) $\left.\begin{matrix} HOOC- \\ O{=}C< \end{matrix}\right\}$ $R-COCH_2R'$,

(IX) $\left.\begin{matrix} HOOC- \\ HON{=}C \end{matrix}\right\}$ $R-CH{=}C(R')COOH$,

(X) $\left.\begin{matrix} HOH_2C- \\ HOHC< \end{matrix}\right\}$ $R-CH(OH)CH(R')CH_2OH$.

L'inhomogénéité de l'acide de pyrolyse montre que l'acide phleimycolique étudié est un mélange de deux acides (II) et (III) qui diffèrent essentiellement

par la longueur de la chaîne latérale en α du carboxyle. Il n'est guère possible d'admettre que les deux acides normaux (C_{20} et C_{22}) se soient formés au cours de la pyrolyse à partir de la même molécule, d'autant plus que le résidu de pyrolyse contient encore un méthoxyle, donc un des groupes carboxyles de l'acide de départ.

(1) 38e communication sur les constituants des Mycobactéries; 37e comm. : E. Vilkas et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **38**, 1956, p. 111.

(2) *J. Biol. Chem.*, **140**, 1941, p. 89.

(3) *Biochim. Biophys. Acta*, **9**, 1952, p. 330; **14**, 1954, p. 246.

(4) H. Demarteau et E. Lederer, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 265; A. Ginsburg et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, **9**, 1952, p. 328; J. Asselineau, *Biochim. Biophys. Acta*, **10**, 1953, p. 453.

(5) Le poids d'ester correspond à 90 % de la valeur théorique pour une molécule.

MICROBIOLOGIE. — *Apparition spontanée* in vivo *de formes* L *des bactéries. Leur importance possible en pathologie infectieuse*. Note (*) de MM. **Jorge Vigouroux** et **Claude Hannoun**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Des formes L de Streptocoque viridans S.B.E. ont été obtenues spontanément chez l'embryon de poulet avec les mêmes caractéristiques que celles décrites par les autres auteurs. Ces résultats suggèrent l'importance possible des formes L en Pathologie infectieuse. Nous proposons l'application de l'ovoculture en clinique,

Nous avons réalisé une étude approfondie des formes L de *Streptococcus viridans*, var. S. B. E. (*sanguis*) apparues spontanément *in vivo* en dehors de la présence d'antibiotiques. Nous décrivons spécialement leurs caractéristiques morphologiques, culturales et sérologiques, leur pouvoir pathogène et leur sensibilité à la pénicilline.

Dans une première phase de ce travail, nous avons vérifié que l'embryon de poulet est un excellent milieu pour le développement de bactéries de culture difficile (*Streptococcus S. E. B.*, *H. influenzæ*, etc.). Puis nous avons comparé la valeur de l'hémoculture classique à celle de l' « hémo-ovoculture » (œufs incubés 7 jours, voie vitelline) à partir de la septicémie artificiellement provoquée chez des lapins avec *Streptococcus S. B. E.* Nous avons constaté que lorsque les bactéries provenant du sang de ces lapins séjournent plus de trois jours dans le vitellus de l'embryon de poulet sans le tuer, il apparaît parfois des éléments de morphologie et de colorabilité atypiques. Nous n'avons pas pu déterminer avec certitude si la transformation a débuté chez le lapin ou chez l'embryon de poulet. En même temps, la capacité de culture *in vitro* de ces éléments est perdue et il est indispensable d'effectuer des repiquages d'œuf en œuf. On peut retrouver cette capacité après quelques passages bien que ces formes conservent les autres caractères

atypiques. Ces éléments ont constitué la base de nos expériences. On a distingué sur milieux solides ou liquides quatre variants morphologiques principaux : une forme de coques en amas serrés, avec quelques rares chaînettes, une autre constituée d'éléments diphtéroïdes et un groupe d'éléments que nous appelons « tératologiques », très polymorphes où dominent cependant des grandes formes arrondies (ou corps globuleux) et des formes naines ou granules (unités reproductives minima de Klieneberger-Nobel). Les corps globuleux et les granules peuvent provenir de n'importe quel type des autres variants et sont, en général, toujours présents. Les premiers, parfois d'aspect vacuolaire, contiennent un ou plus souvent plusieurs granules (Gram positifs). Ils éclatent parfois en libérant ces granules; dans d'autres cas, ceux-ci grossissent et donnent naissance, au bout d'un certain temps, à des bactéries en amas ou en chaînettes qui apparaissent au sein du corps globuleux. Les variants peuvent en effet se transformer en streptocoques normaux au cours d'une « phase de retour ». En général, si on les laisse en milieu liquide à la température du laboratoire, on voit réapparaître la forme originale par simple évolution ou après repiquages. Les cultures sur milieu solide sont plus stables et conservent plus longtemps (jusqu'à trois mois) les caractéristiques de leur type morphologique. Il y a un cycle allant de la bactérie normale jusqu'aux différents stades de la phase L laquelle peut se stabiliser ou donner à nouveau la bactérie primitive.

Les cultures des formes L agitées doucement avec des billes de verre pendant 20 mn et filtrées sur bougies L 3 permettent d'obtenir des suspensions pures de granules. Si l'on ensemence ces granules sur des milieux améliorés par des facteurs de croissance, ou sur cultures de tissus, on obtient dans une certaine proportion, la transformation en bactéries normales après une longue incubation de 7 à 14 jours à 37°.

Les différents variants sont pathogènes pour l'embryon de poulet en donnant les mêmes lésions que la forme originale, en particulier des hémorragies et une atteinte endothéliale. Les granules reproduisent aussi ces lésions, on les retrouve dans le liquide vitellin et dans certaines cellules. Certains d'entre eux évoluent vers la forme normale après une série de stades caractéristiques.

Les variants, inoculés au lapin par voie sous-cutanée ou intra-dermique, produisent comme les formes L de Minck et Fruhling une réaction nodulaire localisée contenant un pus analogue au caséum quant à son aspect macroscopique et sa structure microscopique. Par contre, le germe original, ne donne pas de réaction. La culture du caséum donne des germes, toujours en phase de retour.

L'antisérum, préparé chez le lapin (technique de Lancefield, modifiée

par White) contre la souche normale, agglutine aussi les variants, mais à un taux inférieur.

Ces formes L se sont montrées au moins dix fois plus résistantes à la pénicilline que la souche originale, aussi bien *in vitro* qu'*in vivo*, par la méthode de la recherche de la dose minima protectrice sur embryon de poulet.

L'intérêt et l'importance que peuvent présenter les formes L en médecine sont envisagés à la lumière des points suivants. Dans quelques maladies nettement microbiennes et dans quelques processus suppuratifs (empyème pleural, abcès du foie, uréthrites à inclusions, etc.) l'agent ne peut être mis en évidence, à certains stades ou durant toute l'évolution (endocardite lente amicrobienne). Par ailleurs, dans certaines hémocultures apparaissent des bactéries dont la morphologie est anormale et le repiquage quasi impossible (Legroux et Levaditi, Vigouroux, Enjalbert, Nativelle, etc.). Quelques-uns de ces éléments anormaux ressemblent très exactement à quelques stades des formes L. Ces faits suggèrent que les bactéries responsables de certaines affections pourraient, sous l'influence de conditions défavorables, apparaître sous une forme différente de la forme normale. Les organismes L seraient l'une de ces formes. On peut schématiquement, représenter dans un tableau leur apparition ou leur production à partir des bactéries normales :

1. *In vitro : a.* formes L spontanées; *b.* formes L expérimentales.
2. *In vivo : c.* formes L spontanées; *d.* formes L expérimentales.

L'observation des formes L spontanées *in vitro* a été signalée par Klieneberger-Nobel et d'autres auteurs (Bommer). On a décrit des procédés expérimentaux pour provoquer la transformation totale (changements de milieux de culture et addition de pénicilline). Enfin, plus récemment, on a provoqué l'apparition expérimentale de formes L chez le lapin ou la souris traités par la pénicilline (Silverstein, Minck, Carrère et Roux).

L'apparition spontanée *in vivo* des formes L que nous venons de décrire suggère leur existence probable chez l'Homme et leur intervention possible dans la pathologie infectieuse. Leur présence dans certains cas d'affections telles que l'endocardite lente ou la brucellose chronique pourrait expliquer les échecs répétés des hémocultures et des traitements chez quelques malades. Bien entendu, l'influence des antibiotiques ne peut que favoriser la transformation. On peut faire la même interprétation à propos de processus chroniques purulents tels que l'empyème pleural, l'abcès aseptique du foie ou les uréthrites à inclusions. Dans ce dernier cas, il y a déjà quelques preuves cliniques. Ainsi l'étiologie d'une série de processus dits « abactériens » pourrait trouver une explication.

Sur le plan pratique, nos expériences ont montré que l'ovoculture est supérieure aux milieux classiques pour les bactéries de culture difficile

et que c'est un milieu électif pour le développement des formes L. Ces résultats expérimentaux nous permettent de proposer cette méthode en clinique spécialement pour l'endocardite lente (hémo-ovoculture) et pour tous les cas où l'on soupçonne l'existence de formes L de bactéries. Au sujet de la parenté entre bactéries et virus, nous ne pouvons encore émettre d'opinion, mais dans un travail en cours, nous trouvons des analogies intéressantes.

(*) Séance du 14 mai 1956.

SÉROLOGIE. — *L' « allotypie » de certains antigènes protéidiques du sérum* ([1]). Note (*) de M. **Jacques Oudin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est possible d'obtenir chez un lapin des anticorps précipitants contre certaines protéines du sérum d'un autre lapin. Les réactions effectuées au moyen de ces anticorps permettent de démontrer, pour certaines protéines, une grande variété de formes qui diffèrent par leur spécificité chez des individus différents d'une même espèce. On donne le nom d'*allotypes* à ces formes distinctes d'un même antigène.

Il est généralement admis que l'on ne peut pas immuniser un animal contre une protéine du sérum d'un animal de la même espèce. Une telle immunisation est cependant possible.

Nous avons injecté à des lapins pris au hasard et d'ascendance inconnue le précipité spécifique formé par la réaction d'un antigène quelconque avec l'immunsérum d'un autre lapin, précipité préalablement lavé et additionné d'adjuvants selon la technique décrite par J. Freund et ses collaborateurs ([2]). Dans la plupart des cas, nous avons vu apparaître, dans le sérum des animaux soumis à ce traitement, des anticorps précipitants à l'égard du sérum qui avait servi à préparer le précipité spécifique injecté : parmi 57 lapins, 50 ont donné une réponse nettement positive, 4 une réponse douteuse, et 3 une réponse franchement négative. Le sérum de chaque animal ainsi immunisé réagit aussi avec des sérums d'autres lapins que celui qui a servi à l'immunisation. La proportion des sérums de lapins non immunisés avec lesquels ces immunsérums réagissent est variable selon les immunsérums : parfois faible, elle s'est élevée dans un cas jusqu'à 58 sur 60.

Les anticorps ainsi décelés, qui se sont formés chez des lapins contre du sérum d'autres lapins, sont donc doués d'une spécificité qui permet de distinguer des individus de la même espèce animale par la réaction particulière de certaines protéines de leur sérum. La variété de spécificité de certains antigènes du sérum, qu'impliquent ces observations, justifie le nom d'*allotypie* que nous proposons pour la désigner.

La réaction en milieu liquide d'un immunsérum de lapin avec un antigène contenu dans le sérum d'un autre lapin se manifeste par la formation d'un précipité dont la quantité est du même ordre de grandeur que dans les réactions antigène-anticorps de type habituel (jusqu'à 350 μg d'azote pour 1 cm³ d'immunsérum).

La réaction en milieu gélifié (³) montre que souvent un seul antigène, et rarement plus de deux antigènes y participent.

Les réactions effectuées ont révélé une grande diversité de spécificités. Le tableau ci-dessous en donne une idée. Des différences de spécificité entre plusieurs sérums de lapins non immunisés y sont indiquées par le fait que l'un réagit et que l'autre ne réagit pas (à l'interface en milieu liquide) ou par des différences nettes dans l'intensité de leurs réactions avec un même immunsérum. Bien que 45 sérums de lapins non immunisés, pris au hasard, aient réagi avec 6 immunsérums seulement, ils se répartissent en neuf types distincts. On observerait sans doute un nombre plus grand encore de types différents si le nombre de sérums neufs et immuns mis en œuvre était plus élevé. Cette diversité est sans doute explicable, pour une part, par le fait que plusieurs antigènes peuvent se présenter chacun sous des formes allotypiques différentes chez des individus différents, ces variations de spécificité d'un individu à l'autre étant indépendantes pour les différents antigènes. Cependant, l'étendue de cette diversité suggère en outre, même si plus d'un antigène participe aux réactions observées, la possibilité, pour chacun, d'un nombre important d'allotypes.

Immunsérums (numéros des lapins).	Types de réactions observés avec les sérums de 45 lapins non immunisés (*).								
	2.	18.	8.	3.	5.	5.	1.	2.	1.
295.....	++	o	++	++	o	o	+	o	++
497.....	++	o	++	++	++	+	++	o	++
194.....	o	o	o	+++	+++	+++	+++	o	+++
411.....	o	o	o	++	+++	++	+++	o	+++
195.....	o	++	++	+++	++	+++	++	o	++
196.....	o	++	++	+++	+++	+++	+++	o	+++

(*) On a indiqué en tête de chaque colonne le nombre des lapins non immunisés dont les sérums ont réagi suivant le type correspondant.

L'analyse que l'on peut faire, d'une part de l'allotypie de certains antigènes du sérum, d'autre part des variations individuelles qui se manifestent dans les groupes sanguins et de celles par lesquelles on cherche à expliquer l'échec des homogreffes, peut donner lieu à certains rapprochements. Le premier de ces phénomènes se distingue cependant des deux autres : 1° par le fait qu'il s'agit, dans les présentes observations, non pas de constituants de parois cellulaires, mais d'antigènes solubles présents dans le sérum à une concentration appréciable; 2° par le fait que l'antigène,

dont nous avons pu vérifier dans certains cas qu'il était doué de la fonction anticorps, apparaît donc ici comme une protéine, alors que les antigènes (ou les haptènes) des groupes sanguins sont le plus souvent considérés comme étant de nature principalement glucidique ou lipidique; 3° par le fait que, si l'échec des homogreffes peut raisonnablement s'expliquer par des différences individuelles de spécificité donnant lieu à immunisation, la nature précise des antigènes et des anticorps que suppose cette explication n'est pas connue, et la présence de ces derniers n'a pas encore été démontrée par des réactions *in vitro*.

Il sera nécessaire d'effectuer l'analyse de l'allotypie des protéines du sérum en relation avec la constitution génétique du lapin, et de rechercher son existence chez d'autres espèces animales. Il est en effet raisonnable de supposer que l'allotypie n'est pas une propriété exceptionnelle, particulière à certaines protéines du sérum de lapin, mais qu'elle pourra être décelée chez d'autres espèces, et aussi chez d'autres protéines de localisation différente.

(*) Séance du 14 mai 1956.

(1) L'essentiel des observations rapportées dans cette Note et de leur interprétation a été consigné dans un pli cacheté ayant pour titre : *Réaction de précipitation spécifique entre des sérums d'animaux de même espèce* et déposé à l'Académie des Sciences le 21 décembre 1953, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2489.

(2) Voir *Methods in Medical Research*, **5**, 1952, p. 275 (Year Book, publishers, Chicago).

(3) J. Oudin, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 115; *Methods in Medical Research*, **5**, 1952, p. 335-378; *Ann. Inst. Pasteur*, **89**, 1955, p. 531-555.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 MAI 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès survenu le 27 mai 1956, à Paris, de M. **André Mayer**, Membre de la Section d'Économie rurale. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances, par M. **Maurice Lemoigne.**

M. **Joseph Pérès** signale à l'Académie la présence de M. **Alexandre Terenine**, Membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., de M. **Féodor Klement**, Membre de l'Académie des Sciences d'Estonie, et de M. **Vadime Levchine**, vice-directeur de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'effet des atomes d'hydrogène cyclohexaniques axiaux ainsi que des substitutions axiales.* Note (*) de M. **Daniel Capon**, Mlle **Marie-Madeleine Claudon**, MM. **Raymond Cornubert** et **Hubert Lemoine.**

Les expériences décrites ici confirment les résultats précédemment fournis; elles conduisent à l'interprétation des structures gauches des *n*-menthols et montrent la nécessité d'admettre des équilibres entre formes inversées chez certains cyclohexanols substitués.

L'identité des constantes de vitesse de saponification des phtalates acides des 3- et 4-méthylcyclohexanols au platine (OH axial, CH_3 éq.) d'une part, et l'égalité des constantes correspondantes concernant les esters des 3- et 4-méthylcyclohexanols au sodium (biéq.) d'autre part, nous ont fait exprimer l'idée (1) que cela ne pouvait que faire conclure à l'absence d'influence du groupe méthyle lorsqu'il se trouve dans ces positions.

La différence des vitesses de saponification des groupes ester, axial et équatorial, a dès lors été attribuée à l'influence essentielle des atomes d'hydrogène axiaux reconnue pour la première fois par Hassel par voie physique. Les esters des alcools au sodium réagissent plus vite que ceux des alcools au platine; or le couple $H\,3_a$-$H\,5_a$ est plus rapproché de la fonction quand elle est située en 1_a que ne l'est le couple $H\,2_a$-$H\,6_a$ par rapport à la même fonction quand elle est placée en 1_e.

Nous avons également précisé dans la Note qui fait l'objet de la précédente étude [1] que nous nous intéressions à des cyclohexanols plus ou moins substitués sur les positions 3 et 5. Il fallait en effet vérifier la conclusion que nous venons de rapporter ici, en remplaçant un atome d'hydrogène (rayon de van der Waals : 1,25 Å) par un groupe plus volumineux, en l'espèce le groupe méthyle (rayon de van der Waals : 2,04 Å). Pour être certain que ce groupe méthyle occupe bien une position axiale, il fallait bloquer la position équatoriale associée (par exemple 3_e si le groupe méthyle doit être en 3_a); il fallait aussi occuper la position 5_e pour qu'elle intervienne comme astreinte de structure gauche en position 1.

Nous nous sommes par suite adressés aux alcools de la 3.3.5-triméthylcyclohexanone; nous avons en effet montré que la cis-3.5-diméthylcyclohexanone [cis parce qu'elle fournit deux alcools [2]] a ses groupes méthyle en position diéquatoriale puisque sa réduction par le platine conduit au 1.3-diméthylcyclohexane de plus faibles constantes [3].

Les phtalates acides de ces deux alcools triméthylés ont fait connaître les facilités suivantes de saponification :

CH_3 : 3_e, 3_a, 5_e esters d'alcool au... { Na : 1_e, k_{70} : 6,28 ; Pt : 1_a, » 0,97 } rapport : 6,5.

Cependant la chute de k en passant d'un 3-méthylcyclohexanol (Na : 8,0; Pt : 3,25; rapport 2,45) au 3.3.5-triméthylcyclohexanol correspondant, n'est pas seulement imputable au groupe méthyle axial, car les deux groupes méthyle équatoriaux manifestent déjà leur présence comme l'établissent les

nombres suivants fournis par les esters des alcools dérivables de la cis-3.5-diméthylcylohexanone.

CH_3 : 3_e, 5_e ester d'alcool au........... { Na : 1_e, $k_{70°}$: 7,12 ; Pt : 1_a, » : 1,64 } rapport : 4,3

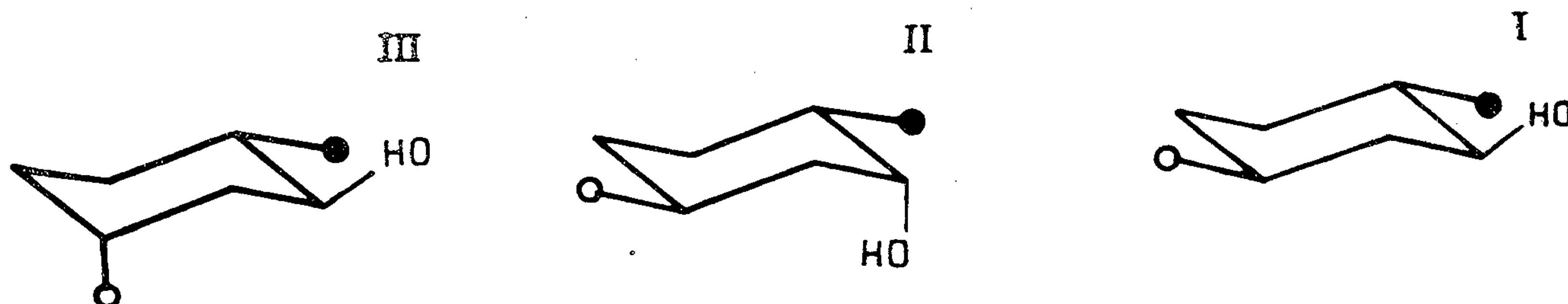
Or, par extrapolation du caractère inopérant du seul groupe méthyle en 3_e, ces deux substituants en 3_e et en 5_e, ne devraient pas faire sentir leur présence.

L'ester E est donc celui qui très nettement accuse la plus faible constante de saponification, avec une valeur à peine supérieure à celle fournie par le dérivé de l'α.α-diméthylcyclohexanol, le rapport des constantes k des esters engendrés par les alcools au sodium et au platine étant le plus grand. Cela établit bien l'importance de ce qui existe en position 3_a.

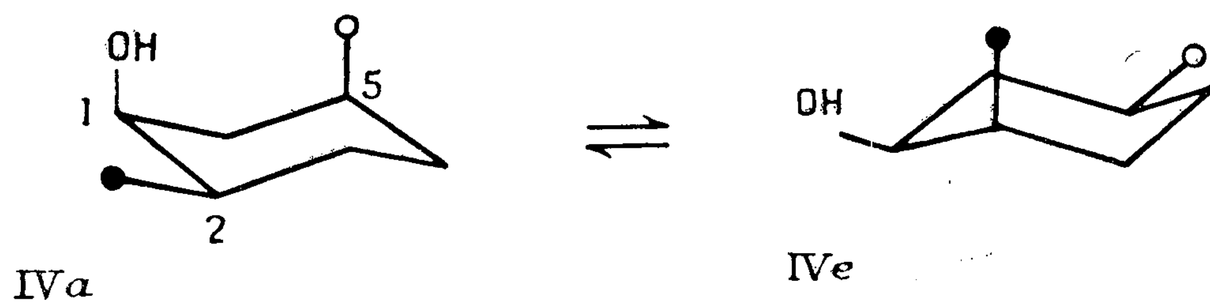
Ce résultat permet d'attribuer une structure gauche à chacun des quatre n-menthols précédemment décrits [4]; nous rappellerons ici leurs filiations et les constantes de vitesse de saponification de leurs phtalates acides

	Alcools de cétone			
	trans.		cis.	
	A (Na).	B (Pt).	C (Pt).	D (isoprop.).
$k_{70°}$	0,84	0,13	1,51	0,89

Les alcools de la cétone trans (cétone de constantes les plus faibles) doivent posséder deux groupes alcoyle équatoriaux et par suite les alcools A et B doivent répondre aux structures gauches I et II (● : groupe propyle, ○ : groupe méthyle, par extrapolation de la constitution des α-méthylcyclohexanols au sodium et au platine



L'ester de l'alcool D ayant une constante de saponification pratiquement identique à celle du dérivé de l'alcool A, ne peut être que III qui répète la constitution de A autour de la fonction [5]. Quant à l'alcool C, engendré sous l'influence du platine, il doit de ce fait comporter une fonction alcool axiale (IVa), mais peut correspondre aussi à la forme inversée IVe :



IVa IVe

Étant donné la vitesse de réaction de son ester, il ne devrait pas être (IVa) à cause de l'influence très nette d'un groupe méthylé en position 5a. Cet alcool devrait donc exister et réagir essentiellement sous cette forme IVe plutôt que sous l'aspect IVa, une partie de IVa se transformant en IVe au cours d'une réaction pour tendre au rétablissement de l'équilibre.

Cela n'est pas en totale harmonie avec l'idée émise par Eliel (6) qui interprète la paresse réactionnelle des néomenthol et néoisomenthol (alcools obtenus au moyen du platine), lors de l'estérification par le chlorure de *p*-nitrobenzoyle, en admettant que ces alcools au platine ne réagissent qu'après transformation en une forme équatoriale. Cet auteur admet simplement qu'il existerait une petite quantité de cette dernière pour amorcer la réaction (la vitesse mesurée serait alors celle de la version de la forme axiale en la forme équatoriale).

Enfin nous avons fait connaître précédemment (1) les constantes de vitesse de saponification des phtalates acides des 2.2, 3.3 et 4.4-diméthylcyclohexanols, qui sont respectivement 0,75, 6,22 et 6,58. La constante correspondant au phtalate acide de cyclohexyle étant 7,11, et en admettant que les 4-méthylcyclohexanols-1 sont des formes « pures », c'est-à-dire ne sont pas des équilibres entre formes inversées, hypothèse la plus simple pour rendre l'identité des constantes k des esters des 3- et 4-méthylcyclohexanols au sodium d'une part, au platine d'autre part, on arrive aux conclusions suivantes : le cyclohexanol contient environ 20 % de forme inversée axiale, le 4.4-diméthylcyclohexanol en renferme approximativement 38 % et le 3.3-diméthylcyclohexanol une quantité moindre mais imprécisable, la forme inversée axiale comportant un groupe ester fortement influencé par un groupe méthyle axial. Quant au dérivé diméthylé en 2.2 il faut considérer qu'une interférence stérique n'est pas seule à entrer en jeu dans cette substance.

Ces études se poursuivent.

(*) Séance du 7 mai 1956.

(1) D. Capon, Mlle M.-M. Claudon et R. Cornubert, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 718.

(2) R. Cornubert et P. Hartmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1948 (5), **15**, p. 867.

(3) Mlle Claudon, MM. R. Cornubert, H. Lemoine et R. Malzieu, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1471; **238**, 1954, p. 309. Chez ces dérivés di- et tri-méthylés comportant deux groupes équatoriaux, la « forme inversée » caractérisée par deux groupes méthyle « axiaux » en « 1.3 » l'un par rapport à l'autre, n'a qu'une plus faible probabilité d'existence. L'un de nous reviendra sur cet aspect de la question dans un prochain exposé.

(4) R. Cornubert et H. Lemoine, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 44.

(5) Le groupe alcoyle le plus volumineux y occupe ainsi une position équatoriale; cela est en accord avec les expériences de Hassel, Lund et Lunde (*Acta chim. scand.*, **6**, 1952, p. 426) concernant le 1.2-dibromo-4.5-dichlorocyclohexane F : 171; les atomes de brome y sont équatoriaux, ceux de chlore sont axiaux; ces auteurs n'ont pas trouvé la moindre indication en faveur de la forme inversée Br 1_a, Br 2_a, Cl 4_e, Cl 5_e.

(6) Eliel, *Experientia*, **9**, 1953, p. 91.

M. **Charles Maurain** présente les fascicules suivants qui font partie du tome *Geophysik I*, d'une nouvelle édition du *Handbuch der Physik* :

— Louis Cagniard, *Électricité tellurique;*

— Jean Coulomb, *Séismométrie* et *L'agitation microséismique.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Joseph Pérès** : Alexandre Terenine, *Photochimie des colorants organiques,* édité par l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 17 août 1955 et enregistré sous le n° 13 475, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Physique.

DÉSIGNATIONS.

M. **Georges Darrieus** est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès international de Cybernétique**, qui se tiendra à Namur, du 26 au 29 juin 1956.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, les Correspondants suivants sont élus pour la Section de Médecine et Chirurgie : M. **Jean Giaja**, en remplacement de Sir *Alexander Fleming*, élu Associé étranger, de M. **Henri Hermann**, en remplacement de M. *Auguste Lumière*, décédé, et de M. **Gaston Giraud**, en remplacement de M. *Bernard Houssay*, élu Associé étranger.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort de M. *Émile Borel*, pour la première ligne, M. *Albert Pérard* obtient 39 suffrages, contre 3 à M. *Georges Darmois,*

Pour la seconde ligne, M. *Georges Darmois* obtient 43 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne................ M. **Albert Pérard.**
En deuxième ligne............... M. **Georges Darmois.**

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Bryophytes of the Torneträsk Area, Northern Swedish Lappland,* by Olle Mårtensson, fascicules II et III.

2° Institut royal météorologique de Belgique. *Comparaison régionale des radiosondes,* Bruxelles, 4 et 19 novembre 1954, tome I. Texte et tableaux présentés par L.-M. Malet.

3° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Atomnia ènergia,* n° 1, 1956.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Deux propositions nouvelles équivalentes à l'hypothèse du continu.* Note de M. **Isaac Kapuano**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'hypothèse du continu est équivalente à chacune des propositions suivantes : A. Il existe un ensemble linéaire analytique ou un complémentaire analytique réunion d'au moins $\aleph_c$ (puissance du continu) ensembles-G_δ deux à deux disjoints effectivement de classe 2. B. Il existe un ensemble linéaire borélien qui n'est pas un F_σ et qui est réunion de $\aleph_1$ ensembles fermés.

Cette Note fait suite à trois autres [1] désignées par $\mathcal{N}_1$, $\mathcal{N}_2$, $\mathcal{N}_3$ dans l'ordre de leur publication.

I. *Soit* M *une réunion de* $\aleph_1$ *ensembles linéaires boréliens deux à deux disjoints. Alors* M *est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles-*G_δ *deux à deux disjoints.*

Soit E un $F_{\sigma\delta}$ canonique et $\mathcal{F}$ un F_σ tel que $E' = E - E.\mathcal{F}$ soit dense partout sur E. Il suit alors de $\mathcal{N}_3$ lemme 1 que E' est un $F_{\sigma\delta}$ canonique. Dès lors, en vertu de $\mathcal{N}_2$ proposition 6 [*cf.* note [2] au bas de la page dans $\mathcal{N}_3$] et de la démonstration finale de $\mathcal{N}_2$, l'ensemble E est réunion de $\aleph_1$ ensembles fermés $\mathcal{F}_\nu$ et d'un ensemble $\mathcal{E}$ toujours de première catégorie. Cela étant, soit $\mathcal{E}' \supset \mathcal{E}$ un ensemble-F_σ tel que $E_0 = E - E.\mathcal{E}'$ soit dense partout sur E. Alors E_0 est un $F_{\sigma\delta}$ canonique et tout $\mathcal{F}_\nu - \mathcal{F}_\nu.\mathcal{E}'$ est un G_δ. Or on sait que tous les $F_{\sigma\delta}$ linéaires canoniques sont homéomorphes [2].

Les lemmes suivants 1 à 4 conduisent à la proposition II.

1. *Soit* K *un continu caténal* ($\mathfrak{N}_1$ déf. 2) *héréditairement indécomposable. Il existe un ensemble* $E \subset K$ *qui est un* $F_{\sigma\delta}$ *canonique jouissant des propriétés suivantes : a. Soit* $K_0 \subset K$ *un continu. Alors* $E . K_0$ *est gerbé sur* K_0 *et non de Denjoy. b. Soit* σ *un arc simple séparant* K_0. *Alors* $\sigma . K_0 - E \neq \emptyset$.

Définition 1. — Soit $\Gamma = \{\Gamma_n\}$ une famille de chaînes engendrant un continu ($\mathfrak{N}_1$ déf. 2), avec $\Gamma_n = \{C_n^k\}$ et ayant la propriété suivante : Soit $C_i^k \in \Gamma_i \in \Gamma$ un maillon et φ_i^k sa frontière. Soit C_{i+l}^m un maillon non extrémal de Γ_{i+l} joint à φ_i^k. Alors φ_i^k sépare l'un de l'autre les deux maillons adjacents à C_{i+l}^m. On dit dans ces conditions que Γ est une famille *régulière*.

Définition 2. — Soit $\Gamma = \{\Gamma_n\}$ une famille régulière, C_n^k un maillon non extrémal de Γ_n et supposons que $\Gamma_{i+l,n}^k \subset \Gamma_{n+l}$ soit une chaîne dont tout maillon non extrémal soit dans C_n^k, les maillons extrémaux étant joints l'un à C_n^{k-1}, l'autre à C_n^{k+1}. On dit alors que $\Gamma_{n+l,n}^k$ *traverse* C_n^k.

Remarque 1. — Tout continu caténal peut être engendré par une famille régulière. De ce que Γ est une famille régulière engendrant le continu K suit : Toute composante connexe K_ν d'un point $p \in K$ dans K. C_i^k est telle que $\overline{K}_\nu . \varphi_i^k$ contienne au plus deux points.

Cela étant passons à la *construction de* E : Soit $C_i^k \in \Gamma$ un maillon quelconque, $\Gamma_{i+l,i}^{k,2r+1}$ la $(2+1)^{\text{ième}}$ sous-chaîne de Γ_{i+l} qui traverse C_i^k (r entier non négatif), les sous-chaînes étant ordonnées par le sens de parcours de Γ_{i+l}. On dit alors que $\Gamma_{i+l,i}^{k,2r+1}$ est chaîne *distinguée* par rapport à C. Tout continu de K qui traverse C_i^k ($\mathfrak{N}_1$ déf. 4) et est intérieur à la réunion des maillons d'une sous-chaîne de Γ_{i+l} distinguée par rapport à C_i^k est dit $(i, k, i+l)$-*distingué*. Si pour presque tout l, un continu est $(i, k, i+l)$-distingué, il est dit *distingué*.

L'ensemble E *est alors défini comme l'ensemble de tous les points p qui pour presque tout maillon* C_i^k *contenant p sont dans un continu distingué.*

(La propriété b est aisée à vérifier. Pour a *cf.* $\mathfrak{N}_1$ lemmes 1 et 2).

2. *Soit* K *un continu caténal héréditairement indécomposable et* $P \subset K$ *un ensemble parfait ayant les propriétés suivantes : a. L'ensemble* P *est dépourvu de continu; b. Soit* $K_0 \subset K$ *un continu et* σ *un arc simple séparant* K. *Alors on a :* $\sigma . K_0 - P \neq \emptyset$. *Dans ces conditions la réunion des composants* (³) *de* K_0 *disjoints de* P *est un résiduel dense partout sur* K_0.

Nous supposons K plan et engendré par une famille $\Gamma = \{\Gamma_n\}$ de chaînes avec $\Gamma_n = \{C_n^k\}$, la frontière de tout C_n^k étant une courbe de Jordan. Nous appelons *support* d'une chaîne la réunion de tous ses maillons.

Cela étant nous supposons, sans restriction de généralité, qu'il existe un maillon $C_1 \in \Gamma_1$ à distance positive de P (C_1 étant à part cela arbitraire). Soit $\Gamma_1' \subset \Gamma_1$ la plus grande chaîne contenant C_1 et dont le support soit à distance positive de P. Supposons construits tous les Γ_i' avec $i \leq k-1$ $(k \geq 2)$. Soit $\Gamma_k' \subset \Gamma_k \in \Gamma$ la plus grande réunion de chaînes telles que, G_k' désignant la

réunion des supports des chaînes de Γ'_k, G'_k soit joint à $\sum_{i=1}^{k-1} G'_i$, soit connexe et situé à distance positive de P. Cela étant l'ensemble $G' = \sum_{i=1}^{\infty} G'_i$ est un domaine ouvert connexe disjoint de P. Deux cas sont possibles.

Premier cas. — $\overline{G'} \supset K$. Dans ce cas G' contient aussi un composant de K et l'on voit d'ailleurs que la réunion des composants joints à P est un F_σ gerbé sur K.

Deuxième cas. — $K - \overline{G'}.K \neq \emptyset$. Dans ce cas posons $\mu' = \overline{G'} - G'$. On a deux possibilités :

α. $\mu'.K$ ne contient *aucun continu*. Alors $\mu'.K = \mu'.P$. Il s'ensuit l'existence d'un arc simple σ situé dans μ' et ayant les propriétés de l'énoncé.

β. $\mu'.K$ *contient des continus*. Il existe alors des maillons appartenant à des $\Gamma_n \in \Gamma$ non contenus dans G', recouvrant de tels continus et dont la réunion avec G' soit connexe. Le cas β se réduit dès lors au cas α par une famille dénombrable de tels recouvrements.

3. *Soit* K *un continu caténal héréditairement indécomposable,* C *un maillon non extrémal d'une chaîne de la famille* Γ *engendrant* K. *Soit* K_ν *le continn générique traversant* C ($\mathfrak{N}_1$ *déf.* 4) *et* $P \subset K$. C *un ensemble parfait obéissant aux conditions a et b de la proposition* 2. *Alors* P *est joint au plus à un nombre fini de* K_ν.

Supposons en effet qu'il existe une suite infinie $\{K_n\}$ de K_ν joints à P. Il existe alors un continu K_0 qui traverse C et qui est continu d'accumulation des K_n. Donc tout continu $K'_0 \subset K_0$ est d'accumulation par rapport à des continus $K_n \subset K_n$. Par conséquent tout composant de K_0 est joint à P. Or cela est contraire à la condition *b* de la proposition 2.

4. $\aleph_c$ *désignant la puissance du continu, l'ensemble* E *de la proposition* 1 *est réunion d'au moins* $\aleph_c$ *ensembles fermés* P_μ.

En effet et avec les notations de la proposition 3, pour tout ν on a $K_\nu.E \neq \emptyset$. Si nous supposons d'autre part K engendré par une famille régulière Γ et en vertu de la remarque 1, il suit qu'il existe $\aleph_c$ continus K_ν. Or en vertu de la proposition 3, un P_μ est joint au plus à un nombre fini de K_ν.

II. *Soit* B *un ensemble borélien linéaire qui n'est pas un* F_σ. *Alors* B *est réunion d'au moins* $\aleph_2$ *ensembles fermés* P_μ.

α. Soit $\mathcal{E}$ un $F_{\sigma\delta}$ linéaire canonique. Entre $\mathcal{E}$ et l'ensemble E de la proposition 1 il existe une correspondance biunivoque et continue ψ.

D'autre part ψ transforme tout ensemble fermé en un ensemble fermé. Dès lors et en vertu de la proposition 4, la proposition II est vraie si $B = E$.

β. Cela étant rappelons une proposition de M. M. Kondô [4] :

Soient M *et* M' *deux ensembles boréliens linéaires qui ne sont des* F_σ *sur aucun*

des intervalles auxquels ils sont joints. Alors il existe une fonction χ *biunivoque et continue transformant* M *en* M'.

De la conclusion de α et de la proposition de M. Kondô suit la proposition II. A partir des propositions I et II, on déduit aisément les propositions A et B du sommaire. De la démonstration de la proposition I on déduit la proposition III (qu'il est intéressant de comparer à la proposition II) :

III. *Tout ensemble* $F_{\sigma\delta}$ *linéaire canonique est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles fermés et d'un ensemble toujours de première catégorie.*

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1193 et **242**, 2956, p. 978 et 1833.

(2) L. Keldych, *Math. Sbornik*, nouv. série, **15**, 1944, p, 90.

(3) Déf. suivant C. Kuratowski, *Topologie*, **2**, p. 146.

(4) *J. of the Fac. of Sc. Hokkaido Imp. Univ.*, 1re série, **8**, 1940, p. 182.

ALGÈBRE. — *Sur la localisation des valeurs caractéristiques des matrices dans le plan complexe.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit une matrice carrée d'ordre n, $A=(a_{ij})$; le plus souvent, on définit la région du plan où se situent ses valeurs caractéristiques, par la réunion des n circonférences d'équations

$$(1) \qquad |a_{ii}-z|\leq\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n}|a_{ij}|.$$

Nous nous proposons d'indiquer une méthode qui permet d'améliorer cette localisation.

Envisageons la matrice

$$(2) \qquad H=C^{-1}AC,$$

C étant une matrice diagonale d'ordre n, $C=(c_i\delta_{ij})$ où les c_i sont des constantes positives et δ_{ij} le symbole de Kronecker. Cette matrice possède les mêmes valeurs caractéristiques que A et sa structure permet de voir, compte tenu de (1), que le domaine des valeurs caractéristiques de A est formé par la réunion des n circonférences

$$(3) \qquad |a_{ii}-z|\leq\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n}|a_{ij}|\frac{c_j}{c_i} \qquad (i=1, 2, \ldots, n).$$

En utilisant l'inégalité de Hölder, ce domaine peut être défini par la réunion des n nouvelles circonférences

$$(4) \qquad |a_{ii}-z|\leq\left[\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n}|a_{ij}|^p\right]^{\frac{1}{p}}\left[\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n}\left(\frac{c_j}{c_i}\right)^q\right]^{\frac{1}{q}} \qquad (i=1, 2\ldots, n),$$

p et q étant des paramètres positifs tels que

$$\frac{1}{p}+\frac{1}{q}=1.$$

En faisant dans (4) $p=\infty$ et $q=1$ et en désignant par A_i le module maximum des éléments non diagonaux de la ligne de rang i de A, on peut aussi envisager le domaine défini par les inégalités

$$(5)\qquad |a_{ii}-z|\leq \frac{A_i}{c_i}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n} c_j \qquad (i=1, 2, \ldots, n).$$

En jouant sur les valeurs des coefficients c_i et aussi sur celles de p et q, on pourra améliorer dans certains cas la localisation des valeurs caractéristiques de A dans le plan complexe.

Considérons, à titre d'exemple, la matrice

$$A=\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0\\ 1 & 7 & 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 14 & 1 & 1 & 1\\ 0 & 0 & 4 & 26 & 1 & 1\\ 0 & 0 & 4 & 1 & 46 & 1\\ 2 & 2 & 1 & 2 & 1 & 68 \end{pmatrix}$$

Le domaine de ses valeurs caractéristiques, qui résulte des inégalités (1), est formé par la réunion des six cercles disjoints

$$|2-z|\leq 1,\qquad |7-z|\leq 2,\qquad |14-z|\leq 3$$
$$|26-z|\leq 6,\qquad |46-z|\leq 6,\qquad |68-z|\leq 8,$$

et il résulte d'un théorème de M. A. Brauer, qu'ils contiennent chacun une valeur caractéristique réelle de A, la plus grande de ces valeurs caractéristiques étant comprise entre les limites $68-8$ et $68+8$.

En considérant les relations (5) et en prenant

$$c_1=15{,}1286,\qquad c_2=16{,}366,\qquad c_3=18{,}8324$$
$$c_4=88{,}68\qquad c_5=159{,}36,\qquad c_6=701{,}633,$$

il apparaît que le domaine des valeurs caractéristiques de A peut être considéré comme formé par la réunion de six circonférences dont l'une, d'équation

$$|68-z|\leq 0{,}8504,$$

n'a aucun point commun avec les cinq autres : elle contient donc une valeur caractéristique réelle de A. La plus grande des valeurs caractéristiques de A se trouve ainsi comprise entre les limites $68-0{,}8504$ et $68+0{,}8504$.

Cet exemple montre l'intérêt que peut présenter la méthode.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la similitude des champs de vitesses et des sillages courts en régimes accélérés.* Note de M. **Gilles Batailler**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente [1], nous avons exposé les résultats expérimentaux donnés par l'extension de la chronophotogrammétrie à l'étude des champs de vitesses évolutifs. Nous nous proposons maintenant d'en étudier les conditions de similitude.

Soit un écoulement quelconque [1] de fluide visqueux, incompressible vérifiant les équations de Navier-Stokes (régime non turbulent), des conditions à l'infini (par exemple le repos) et des conditions aux limites sur la surface des corps immergés de mouvement connu.

Pour qu'un écoulement [2] soit géométriquement et dynamiquement semblable à l'écoulement [1] il faut et il suffit que l'on ait

$$A_\rho A_v (A_t)^{-1} = A_\rho (A_v)^2 (A_l)^{-1} = A_p (A_l)^{-1} = A_\mu A_v (A_l)^{-2}, \tag{1}$$

en appelant A_ρ, A_v, A_t, A_l, A_p, A_μ, A_γ, les rapports des masses spécifiques, des vitesses, des temps, des longueurs, des pressions, des viscosités et des accélérations.

Dans le cas d'un mouvement uniformément accéléré, si $V_1 = \Gamma_1 t_1$ représente la loi de vitesse d'un point de la paroi mobile dans le mouvement (1), on doit avoir dans le mouvement (2) :

$$V_2 = \Gamma_2 t_2 = A_v V_1 = A_v \Gamma_1 \frac{t_2}{A_t}.$$

Ce qui impose pour A_γ la relation

$$A_\gamma = \frac{A_v}{A_t}. \tag{2}$$

Compte tenu de l'une des relations des conditions de similitude (1), la relation (2) prend la forme

$$\frac{A_\gamma A_l}{(A_v)^2} = 1.$$

Soit entre valeurs homologues

$$\frac{\Gamma_1 D_1}{V_1^2} = \frac{\Gamma_2 D_2}{V_2^2}, \tag{3}$$

Γ_1 et Γ_2 étant les accélérations constantes des mobiles, D_1 et D_2 des dimensions caractéristiques. Moyennant la conservation de ce « Nombre d'accélération », la similitude de Reynolds est valable.

Cette double condition entraîne la possibilité d'évaluer les efforts dans l'écoulement [2] connaissant ceux de l'écoulement [1] [2].

Nous avons fait la vérification expérimentale à partir des chronophotographies de champs de vitesses autour de plaques en mouvement uniformément accéléré.

Les conditions (2) ou (3) permettent l'écriture des temps homologues

$$t\sqrt{\frac{\Gamma}{D}},$$

D étant étant la largeur de la plaque soumise à l'expérience et Γ l'accélération constante de cette plaque.

En prenant comme paramètre caractéristique du sillage et du champ des vitesses, la distance L du point de vitesse nulle du sillage à la face arrière de la plaque ([3]), si la similitude de Reynolds entre temps homologues est vérifiée, l'étude de la variation du « rapport de forme » L/D en fonction du temps réduit $t\sqrt{\Gamma/D}$, doit conduire à une courbe unique.

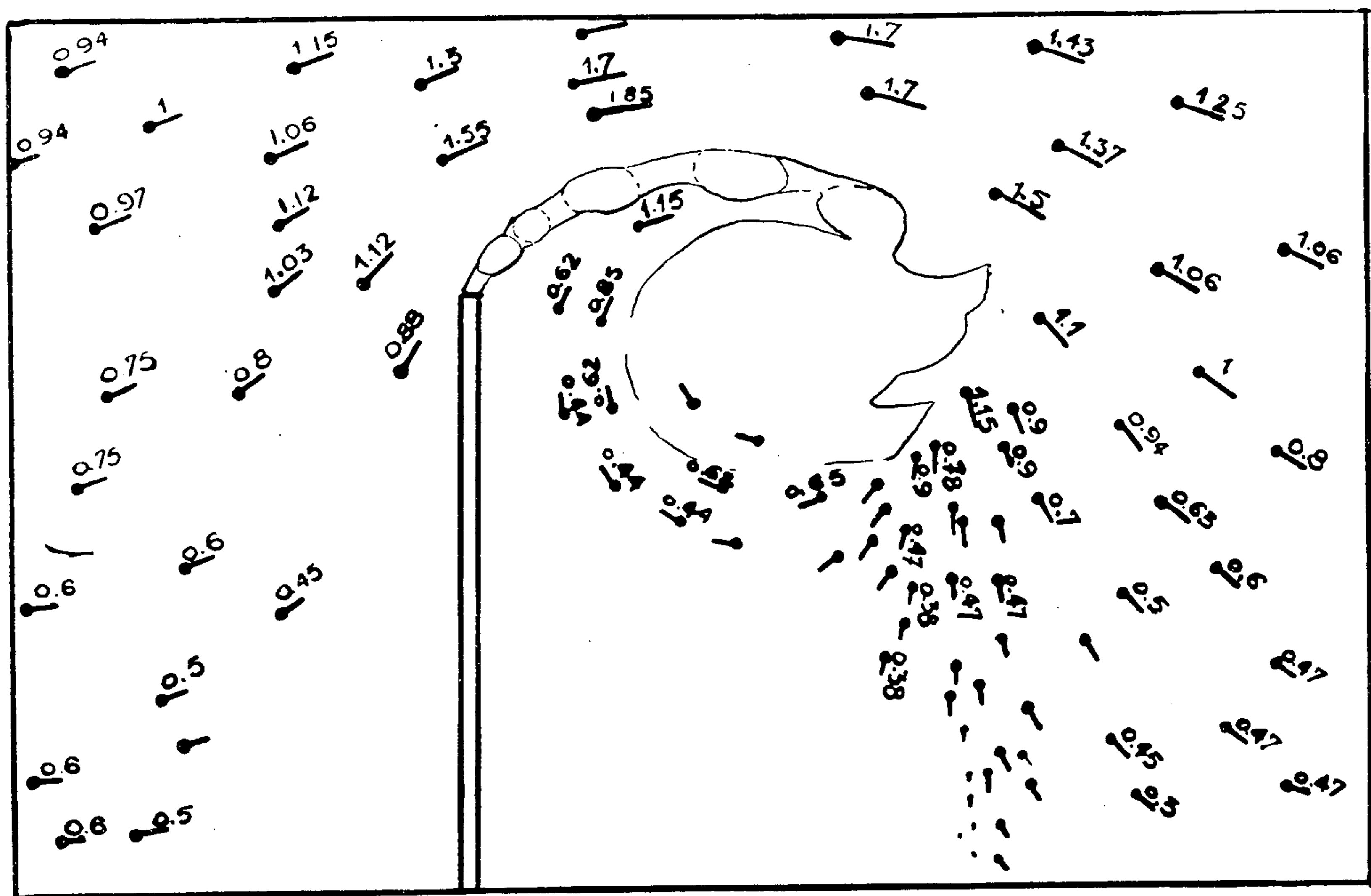


Fig. 1.

La figure 1 réprésente la restitution du champ des vitesses à un instant donné d'un des mouvements étudiés.

La figure 2 traduit les résultats expérimentaux pour différentes valeurs de l'accélération et de la largeur de la plaque.

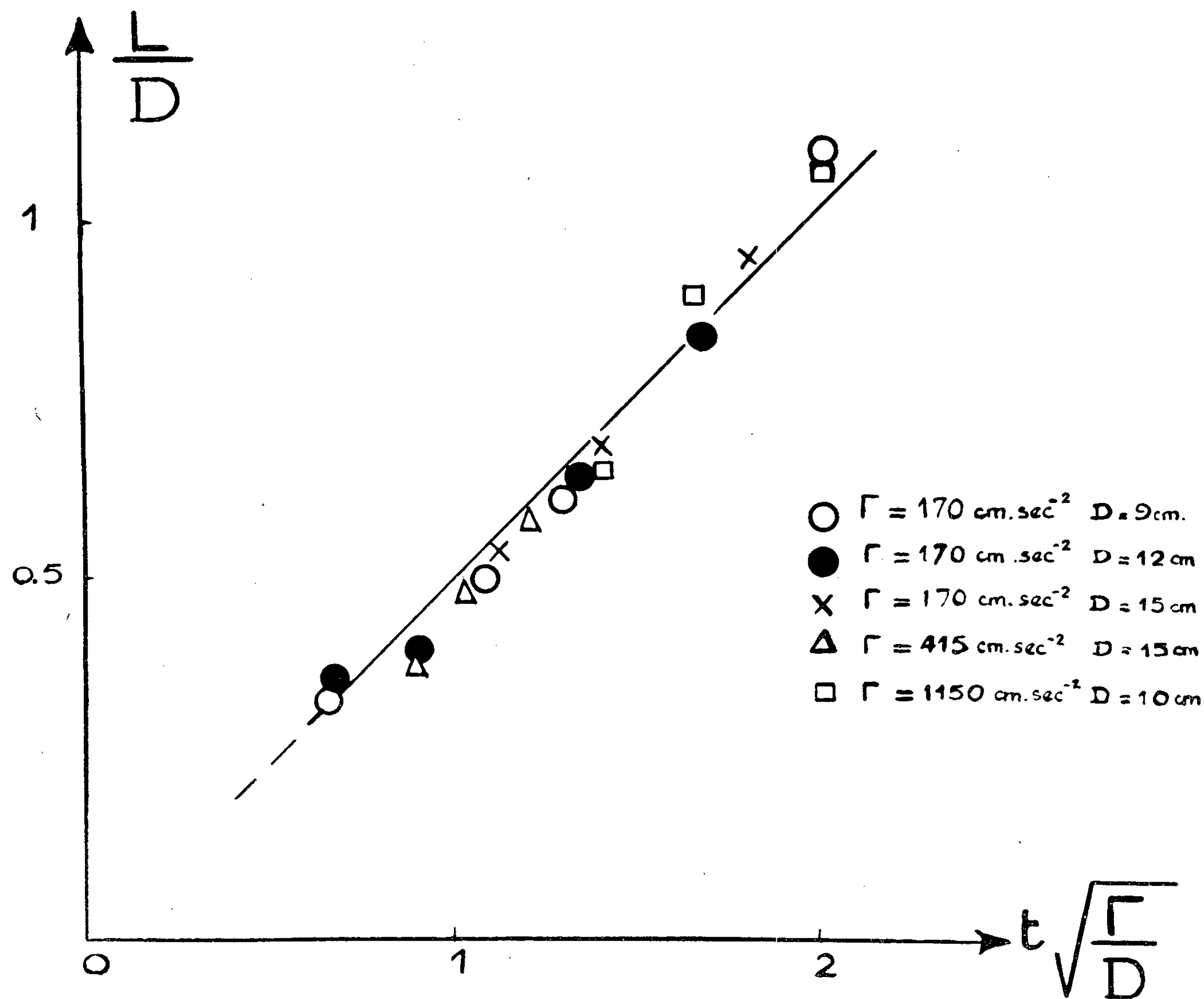


Fig. 2.

La courbe obtenue met en évidence la similitude de Reynolds entre temps homologues.

(1) G. Batailler, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 452.
(2) Inversen et Balent, *J. Appl. Phys.*, 22, n° 3, mars 1951.
(3) L constitue un « élément linéaire hydraulique » tel que le définit M. Camichel (*Similitude hydrodynamique et technique des modèles réduits*, P. S. T. n° 127, 1938).

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur l'action des irrégularités d'un revêtement sur une masse suspendue à l'axe d'une roue qui s'y déplace.* Note de M. **Raymond-F. Simonin**, présentée par M. Georges Darmois.

Pour les besoins toujours accrus de la circulation des véhicules, il est devenu nécessaire de rechercher par des mesures rationnelles dépourvues de tout arbitraire, la part de qualité qui revient au revêtement sur lequel ils roulent.

Le problème de l'action des irrégularités ou déformations d'un revêtement sur une masse m suspendue rigidement à l'axe d'une roue se déplaçant en roulant le long d'une courbe dite « roulante », tracée à la surface de ce revêtement, est d'un intérêt universel mais n'a reçu jusqu'ici aucune solution satisfaisante. On admet que les irrégularités ou déformations du revêtement sont dues à une variation de la courbure normale y en chaque point M de la roulante d'abscisse curviligne S par rapport à l'origine arbitraire M_0. On suppose cette courbure normale y continue, toujours bien inférieure à celle de la roue et sans singularité, ni période. Une solution rationnelle à ce problème consiste à calculer puis à mesurer l'impulsion normale au revêtement, communiquée à la masse m suspendue rigidement à l'axe de la roue, celui-ci se déplaçant en translation parallèlement à la roulante. Le point de contact M de la roue avec la roulante à l'instant t, s'est déplacé de dS dans le temps dt. La force autre que la composante de la pesanteur qui agit sur la masse suspendue m, normalement à la roulante, a pour valeur

$$m\left|\frac{dS}{dt}\right|^2 y.$$

L'impulsion élémentaire di de cette force agissant pendant le temps dt a pour expression

$$di = m\frac{dS}{dt}y\,dS.$$

Si $V_S = dS/dt$ désigne la vitesse tangentielle de la roue supposée uniforme, l'impulsion totale normale à la surface du revêtement, le long du déplacement S, communiquée à la masse m pendant ce déplacement s'écrit

$$i = mV_S\int_0^S y\,dS.$$

Elle est de la forme $i = mV_S\Sigma$, Σ représentant une grandeur sans dimension

$$\int_0^S y\,dS.$$

Or, l'impulsion perpendiculaire à la surface du revêtement doit être considérée comme une impulsion inutile ou parasite du mouvement. Cette impulsion dépensée inutilement est une perte pure proportionnelle d'une première part :

— à l'impulsion longitudinale utile elle-même proportionnelle à la vitesse de la roue V_S ;

et d'une deuxième part :

— à un facteur sans dimension, indépendant de la roue et de son mouvement, mais sous la dépendance exclusive des irrégularités ou déformations du revêtement, c'est-à-dire de la courbure normale y en chaque point de la roulante.

La courbure spécifique du trajet S, considéré comme une épreuve du revête-

ment, ou courbure moyenne par unité de longueur de la roulante a pour valeur

$$y_m = \frac{1}{S}\int_0^S y\,dS.$$

Mais si l'on désigne par σ le nombre qui mesure l'aire du rectangle de longueur unité et dont la hauteur est proportionnelle à la courbure moyenne, le facteur σ sans dimension, est le coefficient absolument caractéristique des irrégularités ou déformations de la surface du revêtement le long de la roulante considérée. On peut caractériser la surface entière du revêtement par une épreuve multiple de roulantes juxtaposées, fournissant le coefficient général absolu, caractéristique de l'ensemble des irrégularités de la surface.

Le coefficient σ ainsi défini, représente également le taux des pertes d'impulsion par rapport à l'impulsion utile au déplacement. La qualité du revêtement est d'autant meilleure que ce taux est plus bas, c'est-à-dire que la courbe représentative de la fonction $y(S)$ tend à se confondre avec l'axe de ses abscisses. C'est dans ces conditions que les pertes d'impulsion sont minima comme d'ailleurs l'énergie dépensée pour le mouvement.

D'une manière générale, la fonction de courbure $y(S)$ prend une forme aléatoire. Expérimentalement, sa courbe représentative peut être enregistrée automatiquement par un organe de l'appareil roulant, connu sous le nom de clinodographe, utilisé pour le contrôle de la surface des revêtements routiers ou analogues. Cet organe comprend trois roues alignées, ayant de préférence la même courbure que la roue à laquelle est suspendue la masse m : l'une motrice, la deuxième directrice, la troisième exploratrice située au milieu des deux premières et pouvant osciller perpendiculairement à la ligne de leurs centres. Un tambour mû par la roue motrice entraîne une bande enregistreuse qui se déplace devant un style, en proportion de l'abscisse curviligne S. L'amplitude des oscillations de l'exploratrice est enregistrée sur la bande. Cette amplitude n'est autre que la flèche de l'arc de roulante sous-tendu par les roues motrice-directrice. Il est bien connu que cette flèche f a une longueur proportionnelle à la courbure y et l'on a

$$y = \frac{2f}{c^2},$$

c étant la demi-distance séparant la motrice de la directrice. Le résultat de l'enregistrement est ainsi représentatif de la fonction

$$y = \frac{2f}{c^2}.$$

L'aire $\Sigma = \int_0^C y\,dS$ a pour valeur $\Sigma = (2/c^2)\int_0^S f\,dS$. Cette aire se mesure facilement au planimètre. On en déduit aisément le coefficient absolu σ caractéristique du revêtement et indépendant de tout système arbitraire.

ASTRONOMIE. — *Obtention de spectres d'étoiles faibles par la photographie électronique*. Note de MM. **André Lallemand** et **Maurice Duchesne**, présentée par M. André Danjon.

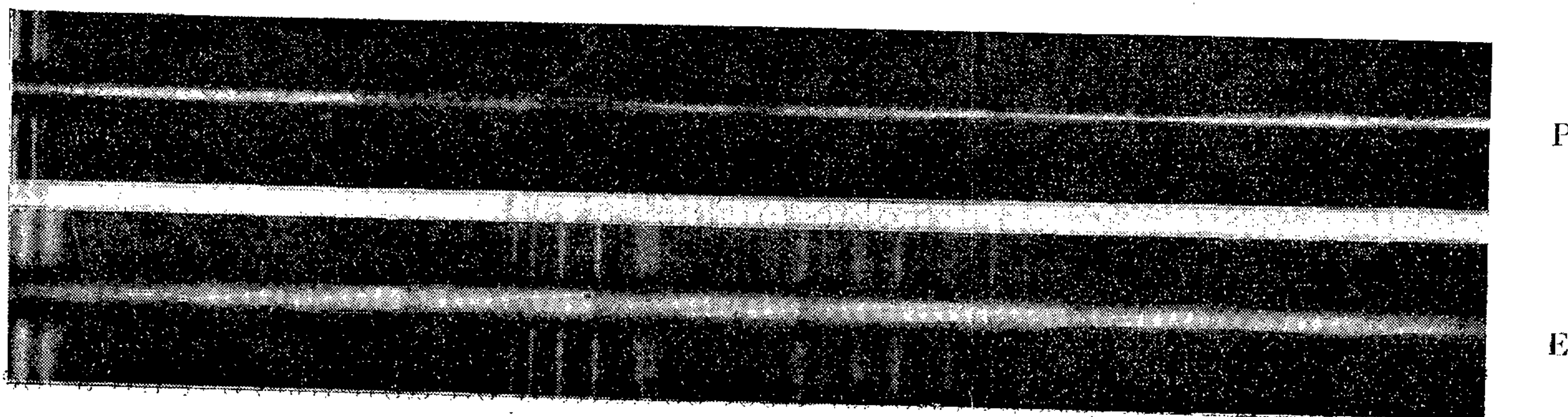
Au cours d'observations effectuées à l'Observatoire de Haute-Provence nous avons obtenu pour la première fois, avec le télescope de 120 cm et par photographie électronique, des spectres d'étoiles qui, par photographie classique, auraient dans les mêmes conditions nécessité l'emploi d'un télescope de 700 cm de diamètre.

Au cours d'observations effectuées à l'Observatoire de Haute-Provence au mois d'avril 1956, nous avons pu obtenir par photographie électronique une série de spectres d'étoiles et définir les possibilités que donne actuellement cette méthode d'enregistrements électroniques comparée à la photographie classique.

L'instrument employé était le télescope de 120 cm utilisé au foyer Newton. Les essais ont été entrepris avec un spectrographe à réseau Bausch et Lomb à transmission, de 500 traits au millimètre, travaillant dans le premier ordre avec un collimateur ouvert à F/6 de 300 mm de distance focale et un objectif de chambre Saphir Boyer de 52 mm ouvert à F/1,9 et de 100 mm de distance focale. La dispersion était de 170 Å/mm. L'appareil électronique a été décrit par A. Lallemand et M. Duchesne ([1]). Le refroidissement à l'air liquide des photocathodes et des plaques à électrons a été utilisé ([2]). La tension totale d'accélération des électrons était de 29 000 V et le grandissement électronique utilisé était voisin de 1. Les photocathodes employées étaient du type antimoine césium et les plaques à électrons des Ilford G_5. Les plaques étaient développées 6 mn dans le révélateur Kodak D. 19 à 20°. Chaque série d'observations permettait d'obtenir avec la même photocathode huit spectres stellaires avec le spectre de comparaison de l'arc au fer. Depuis l'instant où la photocathode était en place, le tube étant prêt à fonctionner, jusqu'à la fin des observations, il s'est souvent écoulé plus de 3 h et l'on n'a enregistré aucune diminution de la sensibilité de la photocathode. Il serait possible d'obtenir un nombre beaucoup plus grand de photographies avec la même photocathode, en utilisant un magasin pouvant contenir un plus grand nombre de plaques. L'appareil électronique, fixé derrière le spectrographe n'a provoqué aucune difficulté pour le pointage des étoiles. La haute tension fournie par une machine électrostatique spéciale ne présente aucun danger pour l'observateur.

La figure 1 représente un agrandissement des clichés obtenus d'une part en 10 s par photographie électronique, d'autre part en 250 s par photographie classique sur plaque 103 C. Kodak, avec l'étoile H. D. 123 303, magnitude visuelle $m_v = 6{,}8$, type g M 4.

D'autres clichés nous ont confirmé qu'à noircissement égal la photographie électronique permettait, dans les conditions où nous étions, des poses 20 à 25 fois plus courtes qu'avec la photographie classique sur plaques très sensibles. Mais il n'est pas logique de comparer les résultats obtenus, sur une plaque à électrons et sur une plaque à photons, en prenant uni-



Étoile H. D. 123 303. Magnitude visuelle $m_v = 6{,}8$, type gM_4, 30 avril 1956.
P. Photographie classique sur plaque Kodak 103 C; pose, 250 s.
E. Photographie électronique sur plaque Ilford G_5; pose, 10 s.

quement le noircissement pour mesure du gain obtenu. En effet, avec des densités beaucoup plus faibles que pour les plaques à photons, la plaque à électrons est capable d'enregistrer fidèlement des informations beaucoup plus nombreuses. Ceci provient de la finesse du grain de la plaque à électrons (les grains ayant une section environ 100 fois plus faible que les grains des plaques à grande sensibilité aux photons), de la linéarité de la réponse aux photons du dispositif photoélectronique, de l'absence de diffusion photographique, du très faible voile de fond; le gain effectif est en réalité beaucoup plus grand que le nombre 20 à 25 qui a été donné en comparant le noircissement.

Sur les agrandissements d'une même partie des clichés, on peut remarquer que la photographie électronique fait apparaître une quantité de détails que la photographie classique est impuissante à montrer, surtout si le spectre a été obtenu sans élargissement par balayage de l'étoile sur la fente. Ce balayage entraîne une augmentation importante du temps de pose. Le spectre de l'arc au fer à peine visible sur la photographie classique a été posé 15 s; bien visible sur la photographie électronique, il a été posé 1 s.

Nous avons constaté que le grand pouvoir de résolution de la plaque à électrons n'avait pas été utilisé intégralement avec le spectrographe employé, la qualité optique de ce spectrographe n'étant pas suffisante; il peut donc être nécessaire d'employer avec la photographie électronique des systèmes optiques à grande définition. Cette grande définition n'est pas recherchée en photographie classique, car dans ce cas, la limite de résolution est donnée par la grosseur des grains des plaques à grande

sensibilité aux photons et non par le pouvoir séparateur du dispositif optique.

La sensibilité spectrale de la photocathode s'étend de l'ultraviolet à 7 000 Å environ; la réalisation d'un spectrographe de très bonne qualité optique couvrant un domaine spectral aussi étendu pose des problèmes difficiles. On peut cependant ajuster la définition de l'optique à la définition de la plaque à électrons en agissant sur le grandissement électronique du transformateur d'images. Il est en effet aisé de construire des optiques électroniques donnant une image plus petite que l'objet; dans ce cas la finesse du grain de la plaque à électrons permet cette réduction sans perte d'informations, mais le noircissement est augmenté en raison inverse du carré du grandissement; le temps de pose pourra donc être réduit dans les mêmes proportions. Ceci conduira en définitive à un spectrographe ayant un objectif de chambre équivalent d'une ouverture très grande et qui ne serait pas réalisable par les moyens de l'optique classique à photons. Ces possibilités seront particulièrement intéressantes lorsqu'il s'agira d'obtenir des spectres n'ayant pas nécessairement une grande dispersion, par exemple dans l'étude des spectres de nébuleuses extragalactiques.

Dès maintenant l'obtention de spectres d'étoiles de magnitude 14 est possible avec le télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 335.
(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1329.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les intégrales des équations de l'électromagnétisme de M. L. de Broglie*. I. Note de M. **Angelo Tonolo**, présentée par M. Georges Bouligand.

Dans la nouvelle théorie de la lumière, développée par M. L. de Broglie, on trouve deux groupes d'équations aux dérivées partielles; les quatre grandeurs maxwelliennes $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{A}$, V du premier groupe satisfont aux équations (1)

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{lll} \dfrac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \operatorname{rot}\mathbf{H} + k^2\mathbf{A} = 0, & \dfrac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} + \operatorname{rot}\mathbf{E} = 0, & \operatorname{div}\mathbf{H} = 0, \\ \dfrac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{grad}\,V + \mathbf{E} = 0, & \dfrac{\partial V}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{A} = 0, & \operatorname{div}\mathbf{E} = k^2 V, \end{array}\right.$$

et les quatre grandeurs non maxwelliennes I_1, I_2, σ_4, $\vec{\sigma}$ du deuxième groupe aux équations

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{llll} \mu_0 I_1 = 0, & \dfrac{\partial I_1}{\partial t} = 0, & \dfrac{\partial I_2}{\partial t} + k\sigma_4 = 0, & \dfrac{\partial \vec{\sigma}}{\partial t} + \mathbf{grad}\,\sigma_4 = 0, \\ \dfrac{\partial \sigma_4}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{\sigma} k I_2 = 0, & \mathbf{grad}\,I_1 = 0, & \mathbf{grad}\,I_2 = k\vec{\sigma}, & \operatorname{rot}\vec{\sigma} = 0. \end{array}\right.$$

Nous traitons les équations (1), (2) au seul point de vue de leur intégration. Leurs intégrales prendront une forme analytique pareille à celle que nous avons assignée, par la même méthode, aux solutions des équations de Maxwell.

a. Prenons le premier groupe et déterminons les intégrales du système (1) dans tout l'espace $\mathcal{S}$ et pour chaque instant $t > 0$ en donnant les valeurs de $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{A}$, V à l'instant initial dans l'espace $\mathcal{S}$. D'abord, chacune de ces grandeurs satisfait à l'équation

$$\underset{2}{\Delta} U - \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + k^2 U = 0, \qquad \underset{2}{\Delta} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{3}$$

Alors, si pour fixer les idées, nous prenons le vecteur $\mathbf{E}$, sa valeur en chaque point P de $\mathcal{S}$ et pour chaque $t > 0$ est donnée par la formule de Weber

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(P, t) &= \mathbf{\Phi}(P, t) + \frac{\partial \mathbf{F}(P, t)}{\partial t} + \frac{k^2 t}{2}\mathbf{F}(P, t)\\ &\quad - \int_0^t \left\{ \mathbf{F}(P, r)\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{\Phi}(P, r)\right\} \frac{\partial}{\partial r} I_0(k\sqrt{t^2 - r^2})\, dr,\end{aligned} \tag{4}$$

où

$$4\pi \mathbf{F}(P, t) = \int_{\sigma_t} \frac{\mathbf{E}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t, \qquad 4\pi \mathbf{\Phi}(P, t) = \int_{\sigma_t} \frac{\dot{\mathbf{E}}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t.$$

Dans cette formule, a été désignée par σ_t la surface de la sphère du centre P et rayon t, par $I_0(\rho)$ la fonction de Bessel d'ordre zéro avec $\rho = k(t - r^2)^{1/2}$, et par $\mathbf{E}^{(0)}(Q)$, $\dot{\mathbf{E}}^{(0)}(Q)$ les déterminations de $\mathbf{E}(Q, t)$, $\partial \mathbf{E}(Q, t)/\partial t$ pour $t = 0$ en chaque point Q de $\mathcal{S}$. De la première équation du groupe (1) on tire

$$\dot{\mathbf{E}}^{(0)}(Q) = \mathrm{rot}_Q \mathbf{H}^{(0)}(Q) - k^2 \mathbf{A}^{(0)}(Q).$$

On peut écrire alors

$$\begin{aligned}4\pi \mathbf{\Phi}(P, t) &= \int_{\sigma_t} \frac{\mathrm{rot}_Q \mathbf{H}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t - k^2 \int_{\sigma_t} \frac{\mathbf{A}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t\\ &= \mathrm{rot}_P \int_{\sigma_t} \frac{\mathbf{H}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t - k^2 \int_{\sigma_t} \frac{\mathbf{A}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t.\end{aligned} \tag{5}$$

Observons encore que

$$\frac{\partial}{\partial r} I_0(k\sqrt{t^2 - r^2})_{r=t} = -\frac{k^2 t}{2}, \tag{6}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^t \frac{\partial I_0(k\sqrt{t^2 - r^2})}{\partial r}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{\mathbf{E}^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r &= -\frac{k^2 t}{2}\int_{\sigma_t} \frac{\mathbf{E}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t\\ &\quad + \int_0^t \frac{\partial^2 I_0(k\sqrt{t^2 - r^2})}{\partial r\, \partial t}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{\mathbf{E}^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r,\end{aligned} \tag{7}$$

où σ_r est la surface de la sphère de centre P et rayon r, $0 < r \leq t$.

Alors, si nous introduisons les fonctions auxiliaires $\mathbf{a}(P, t)$, $\mathbf{e}(P, t)$, $\mathbf{h}(P, t)$,

définies par

$$(8)\qquad 4\pi\mathbf{a}(P, t) = -\int_{\sigma_t} \frac{\mathbf{A}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t + \int_0^t \frac{\partial I_0\left(k\sqrt{t^2-r^2}\right)}{\partial r}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{\mathbf{A}^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r,$$

$$(9)\qquad 4\pi\mathbf{e}(P, t) = \int_{\sigma_t} \frac{\mathbf{E}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t - \int_0^t \frac{\partial I_0\left(k\sqrt{t^2-r^2}\right)}{\partial r}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{\mathbf{E}^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r,$$

$$(10)\qquad 4\pi\mathbf{h}(P, t) = -\int_{\sigma_t} \frac{\mathbf{H}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t + \int_0^t \frac{\partial I_0\left(k\sqrt{t^2-r^2}\right)}{\partial r}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{\mathbf{H}^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r,$$

l'expression (4) de $\mathbf{E}(P, t)$, grâce aux (5), (6), (7), prend la forme définitive

$$(11)\qquad \mathbf{E}(P, t) = \frac{\partial \mathbf{e}(P, t)}{\partial t} - \mathrm{rot}_P\, \mathbf{h}(P, t) + k^2 \mathbf{a}(P, t).$$

Un calcul analogue nous donne

$$(12)\qquad \mathbf{H}(P, t) = -\frac{\partial \mathbf{h}(P, t)}{\partial t} - \mathrm{rot}_P\, \mathbf{e}(P, t),$$

$$(13)\qquad \mathbf{A}(P, t) = -\frac{\partial \mathbf{a}(P, t)}{\partial t} - \mathbf{grad}_P\, \varphi(P, t) - \mathbf{e}(P, t),$$

$$(14)\qquad V(P, t) = \frac{\partial \varphi(P, t)}{\partial t} + \mathrm{div}_P\, \mathbf{a}(P, t),$$

où

$$(15)\qquad 4\pi\varphi(P, t) = \int_{\sigma_t} \frac{V^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t - \int_0^t \frac{\partial I_0\left(k\sqrt{t^2-r^2}\right)}{\partial r}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{V^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r.$$

b. Pour calculer les grandeurs non maxwelliennes, nous supposerons $\mu_0 \neq 0$; alors $I_1 = 0$. On obtient les intégrales du système (2) par la méthode développée en *a*, car chacune des grandeurs I_2, σ_4, $\vec{\sigma}$ satisfait à l'équation (3). On trouve :

$$(16)\qquad I_2 = \frac{\partial i_2(P, t)}{\partial t} + k s_4(P, t),$$

$$(17)\qquad \sigma_4(P, t) = -\frac{\partial s_4(P, t)}{\partial t} - \mathrm{div}_P\, \mathbf{s}(P, t) + k i_2(P, t),$$

$$(18)\qquad \vec{\sigma}(P, t) = \frac{\partial \mathbf{s}(P, t)}{\partial t} + \mathbf{grad}_P\, s_4(P, t),$$

où

$$(19)\qquad 4\pi i_2(P, t) = \int_{\sigma_t} \frac{I_2^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t - \int_0^t \frac{\partial I_0\left(k\sqrt{t^2-r^2}\right)}{\partial r}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{I_2^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r,$$

$$(20)\qquad 4\pi s_4(P, t) = -\int_{\sigma_t} \frac{\sigma_4^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t + \int_0^t \frac{\partial I_0\left(k\sqrt{t^2-r^2}\right)}{\partial r}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{\sigma_4^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r,$$

$$(21)\qquad 4\pi\mathbf{s}(P, t) = \int_{\sigma_t} \frac{\vec{\sigma}^{(0)}(Q)}{t}\, d\sigma_t - \int_0^t \frac{\partial I_0\left(k\sqrt{t^2-r^2}\right)}{\partial r}\, dr \int_{\sigma_r} \frac{\vec{\sigma}^{(0)}(Q)}{r}\, d\sigma_r.$$

(*) Séance du 23 mai 1956.

([1]) L. de Broglie, *Une nouvelle théorie de la lumière*, 1, chap. VII, p. 158, Hermann et C[ie], Paris, 1940. Dans les équations de M. L. de Broglie, les dérivées par rapport à t sont divisées par c; après avoir posé $t' = ct$, nous avons omis l'accent dans t'.

Les vecteurs sont en lettres grasses, à l'exception de ceux notés Φ, $\vec{\sigma}$.

CALORIMÉTRIE. — *Calorimètre adiabatique pour l'étude de la chaleur d'hydratation des ciments*. Note de MM. **René Alegre** et **Michel Minerbe**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Ce calorimètre a été conçu pour suivre l'évolution en température d'un ciment en cours d'hydratation et conservé en milieu adiabatique dans le but de reproduire les conditions qui sont réalisées lors de la prise du ciment au sein d'un barrage, et de calculer les chaleurs d'hydratation.

L'appareil, tel qu'il a été réalisé, permet d'étudier seulement les réactions exothermiques.

On s'est efforcé de diminuer au maximum l'inertie thermique en éliminant en particulier les masses liquides qu'on trouve dans beaucoup de calorimètres inspirés du calorimètre de Berthelot.

L'efficacité de la régulation s'en trouve accrue et les phénomènes de pompage très réduits.

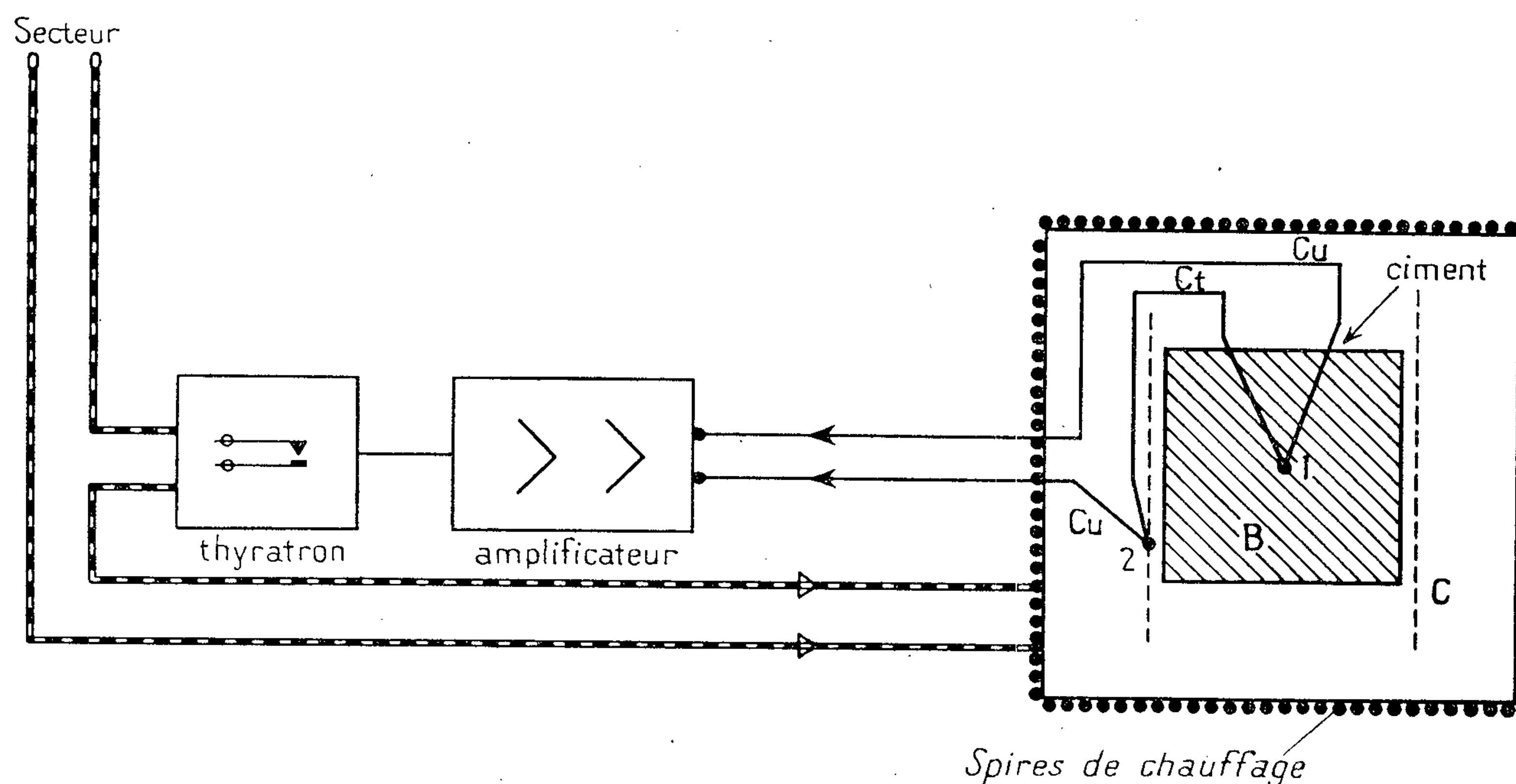


Fig. 1. — Schéma du calorimètre.

Le principe de l'appareil est le suivant.

Le ciment à étudier, mélangé à du sable et de l'eau est placé dans une boîte étanche B afin d'éviter les effets de l'évaporation de l'eau.

Le couple n° 1 en cuivre-constantan prend la température du ciment

placé en B. La boîte B est placée au centre d'un récipient en cuivre A qui porte à l'extérieur et sur toutes ses faces un enroulement chauffant uniformément réparti.

On s'efforce de maintenir à tout instant l'égalité de température entre le ciment et l'air qui est immédiatement au contact de B; un cylindre grillagé C entoure B et porte le couple n° 2 en cuivre-constantan qui mesure la température de cet air.

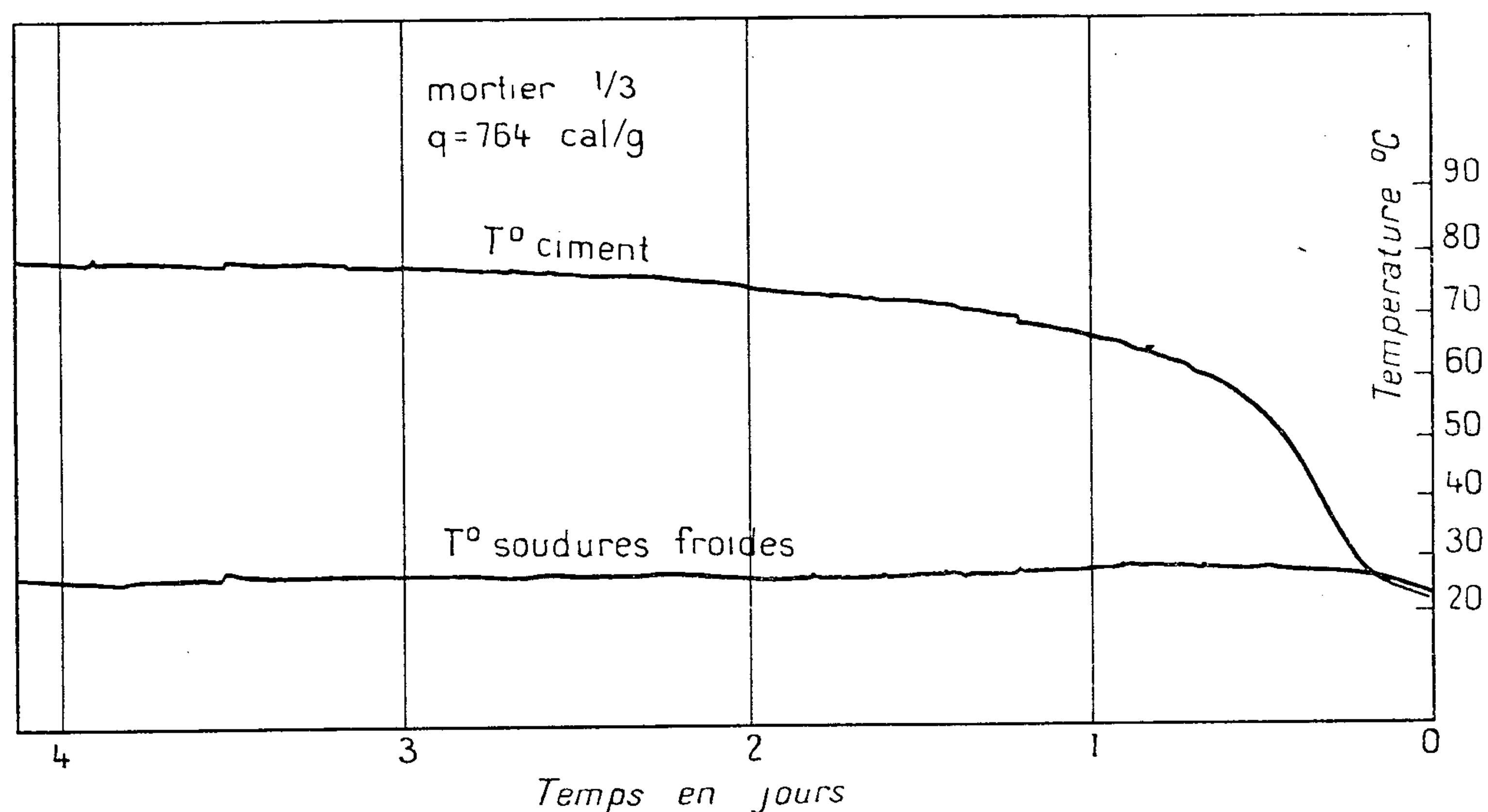


Fig. 2.

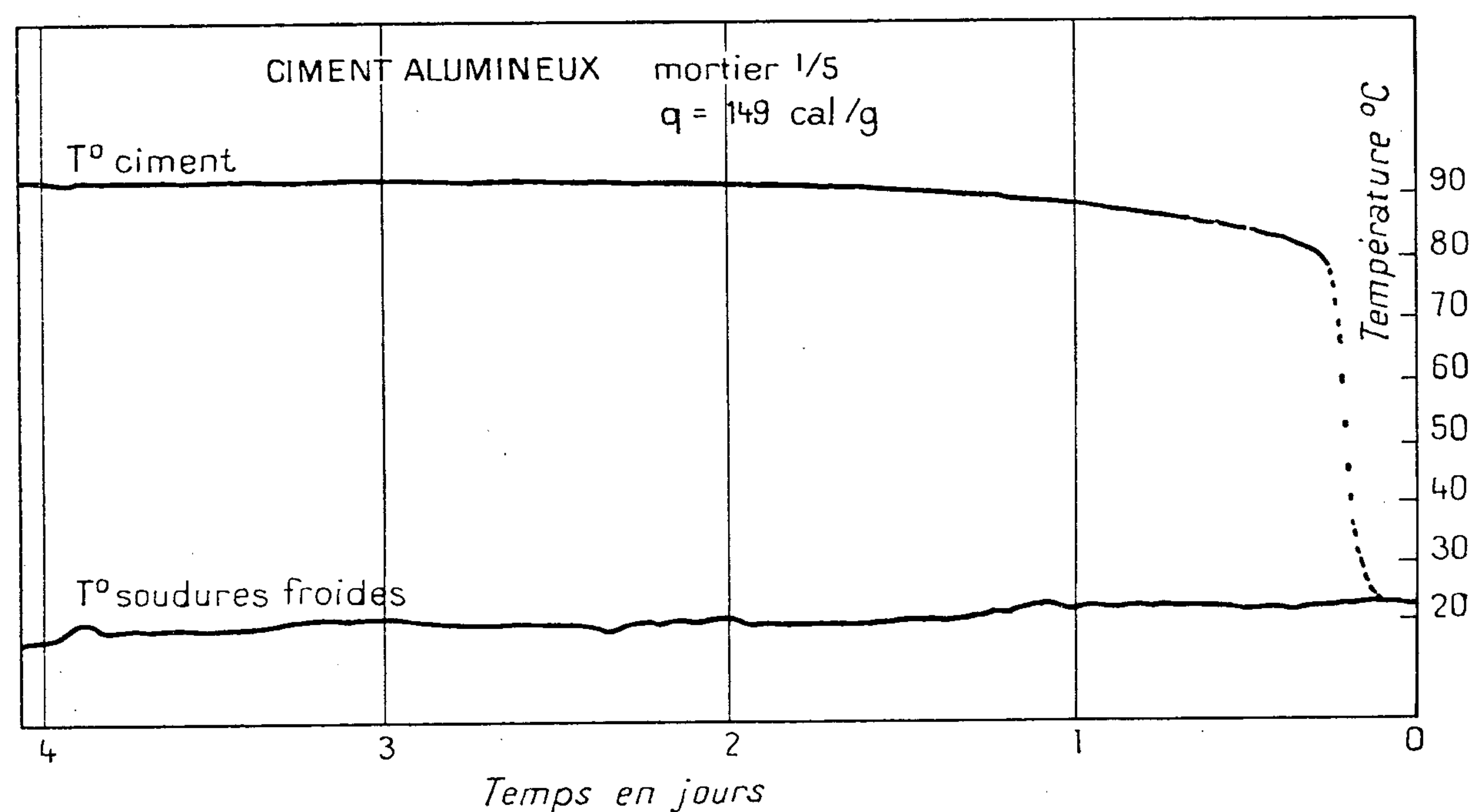


Fig. 3.

Les couples identiques 1 et 2 sont montés en opposition et la différence des forces électromotrices *produite par une différence de température* constitue

la tension d'erreur qui est hachée par un vibreur synchrone polarisé, alimenté en courant alternatif 50 Hz.

On retrouve à la sortie du vibreur une tension alternative dont l'amplitude est égale à celle de la tension continue et dont la phase par rapport au secteur correspond à la polarité du signal.

L'amplificateur de tension comporte sept étages successifs et est accordé sur 50 Hz pour éliminer les harmoniques apparus à la sortie du vibreur.

Le gain est de 3.10^6. Des précautions ont été prises pour éviter un déphasage du signal au cours de son amplification.

La tension recueillie à la sortie de l'amplificateur est appliquée à un thyratron alimenté par le courant alternatif du secteur et polarisé pour assurer le bloquage de ce tube en l'absence de signal.

Si la température du ciment est supérieure à la température de l'air ambiant, le tube est débloqué à chaque alternance pendant un temps plus ou moins long, suivant l'importance du signal; il est bloqué dans le cas contraire.

Le circuit se referme sur la résistance chauffante du calorimètre.

L'ensemble amplificateur-relais est capable de déclencher le chauffage d'une manière instantanée pour une tension d'erreur de l'ordre de 0,2 μV ce qui correspondrait, pour les couples utilisés, à un écart de température de 5/1000e de degré.

On suit la température du ciment au moyen d'un couple de mesure branché sur un enregistreur; un deuxième couple de mesure enroulé sur C permet de vérifier à tout instant le bon fonctionnement de l'appareil les températures en B et C devant être égales. La masse en eau de l'appareillage à vide est de 37 g. Le poids de mortier utilisé est de l'ordre de 2 kg.

Les courbes supérieures des figures 2 et 3, représentant l'évolution de la température au sein du ciment, permettent d'illustrer le fonctionnement de cet appareil.

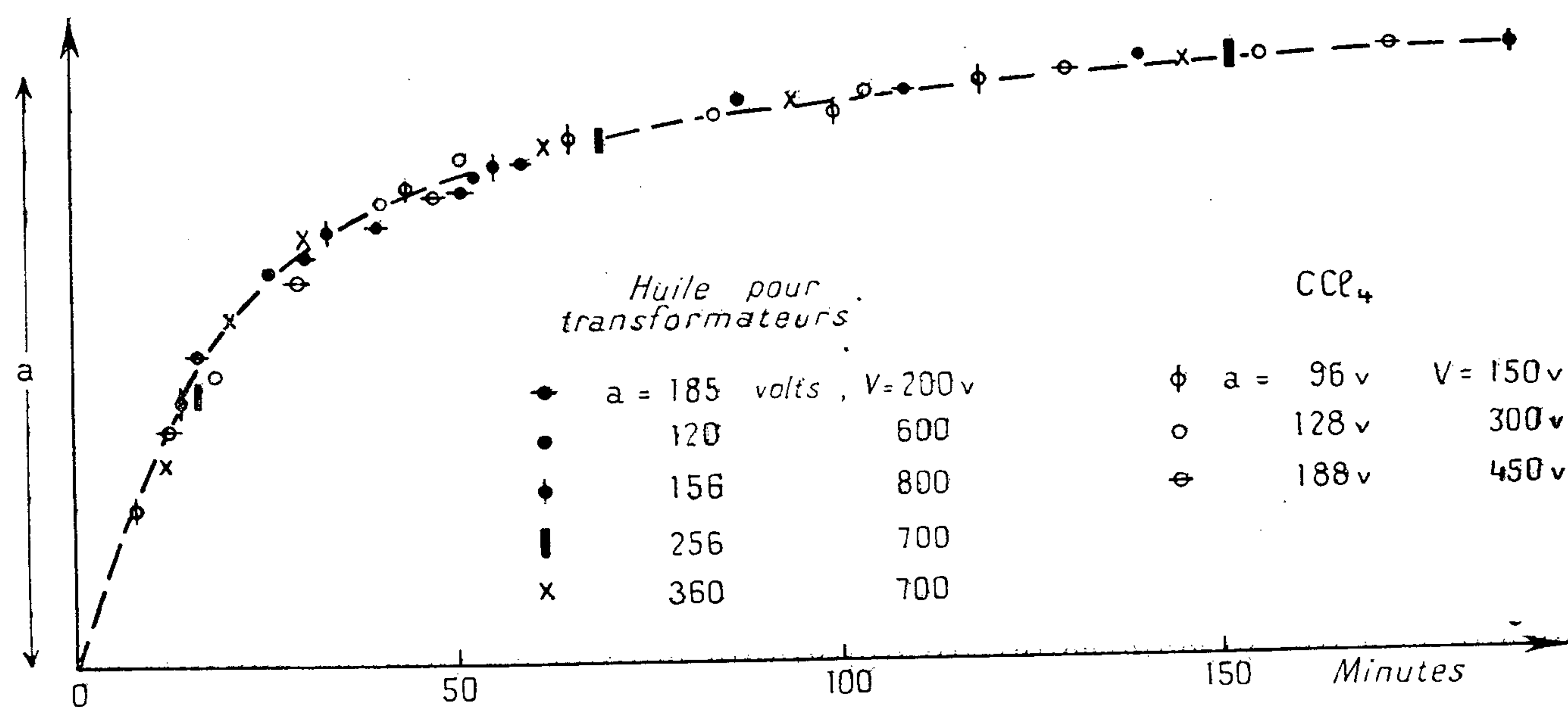
(*) Séance du 23 mai 1956.

ÉLECTRICITÉ. — *Analogies entre des phénomènes dus à la conductibilité d'isolants liquides, dans le cas où les électrodes sont recouvertes d'une mince couche de vernis, et les phénomènes de diffusion.* Note de M. **Robert Guizonnier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les expériences ont été effectuées avec du tétrachlorure de carbone pur pour analyses et une huile pour transformateurs, dans le cas d'électrodes (cuivre, fer, platine, cuivre nickelé, laiton) distantes de 5 mm, recouvertes d'une couche de vernis à la gomme laque. Les champs utilisés n'ont pas dépassé 2 kV/cm [1].

Différence de potentiel résiduelle. — Une différence de potentiel V, appliquée pendant un certain temps entre les électrodes, laisse, entre ces dernières, quand elle est supprimée, une différence de potentiel résiduelle v. On sait que les isolants solides donnent un phénomène analogue, tandis qu'on n'obtient pas, dans le cas des isolants liquides, avec électrodes métalliques ordinaires, de différence de potentiel résiduelle.

Si, l'échelle concernant le temps étant la même pour toutes les courbes, on multiplie les ordonnées de chacune des courbes de variation de v, en fonction du temps, par un coefficient convenable, constant pour une même courbe, toutes les courbes coïncident à peu près entre elles, comme l'indique la figure.



Variations, en fonction du temps, de la différence de potentiel résiduelle v, pendant la charge. La grandeur a indique l'échelle choisie, en chaque cas, pour la différence de potentiel résiduelle. V : différence de potentiel appliquée. Dans le cas de l'huile : épaisseurs diverses de vernis; dans le cas de CCl_4, même couche. En pointillés, courbe de diffusion.

La courbe moyenne, grâce à un choix satisfaisant d'échelles des ordonnées et des abscisses, peut elle-même coïncider avec la courbe de variation, en fonction du temps, de la quantité A d'un corps, diffusant, d'une colonne de solution de concentration initiale a_0, dans une colonne primitivement constituée par du solvant pur ([2]).

L'expérience montre que la couche de vernis, sur l'électrode qui était réunie au pôle positif, contient des charges négatives, tandis que l'autre contient des charges positives. On doit penser que sous l'influence du champ électrique, des particules électrisées, contenues dans le liquide isolant, pénètrent dans les couches de vernis, comme s'il s'agissait de diffusion.

Courant de décharge. — La différence de potentiel résiduelle étant réalisée, si on relie les électrodes entre elles, on obtient un courant de décharge i, en sens inverse du courant de charge. L'échelle concernant les temps étant la même pour toutes les courbes de variation $i-f(\tau)$, si l'on choisit l'échelle

des ordonnées, de telle façon que le courant initial soit représenté par une même ordonnée à l'origine, toutes les courbes coïncident entre elles, et également avec la courbe $dA/d\tau = f(\tau)$. Les courbes de décharge, dans le cas des isolants solides, sont analogues, mais la décroissance est beaucoup plus rapide.

On peut penser que, lorsque la différence de potentiel V est supprimée, les charges bloquées dans la couche d'isolant solide, attirent des particules du liquide, de signe contraire au leur, qui les neutralisent; il y a ainsi libération de charges équivalentes, également de signe contraire au leur, qu'elles retenaient, par influence électrostatique, sur les électrodes. Les charges libérées par seconde, constituent le courant de décharge qui correspond, suivant l'analogie avec les phénomènes de diffusion, à un taux $dA/d\tau$, de quantité de matière diffusée, par rapport au temps.

(*) Séance du 23 mai 1956.

(1) Il a été montré dans une précédente Note (*Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 670) que ces deux corps suivent la loi $\log i_0 = a - b/T'$ liant l'intensité initiale i_0 à la température absolue. Les corps qui ne suivent pas cette loi (huile de paraffine, de vaseline, huile pour transformateurs B) dans les conditions de la présente étude, ne semblent pas obéir à des lois définies, et, en particulier, ne permettent pas d'obtenir de différence de potentiel résiduelle.

(2) Cette courbe a été tirée de l'Ouvrage de Duclaux (*Diffusion dans les liquides. Act. Scient.*, **349**, p. 17).

SEMI-CONDUCTEURS. — *Conductivité thermique des semi-conducteurs.* Note de M. **Jean-Marie Thuillier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons, dans une Note précédente (1), évalué la contribution des porteurs électriques à la conductivité thermique. En présence d'un gradient de température les paires électron-trou diffusent vers la région froide en transportant leur énergie cinétique et leur énergie d'ionisation.

Une erreur de signe dans le calcul a modifié le résultat pour le transport de l'énergie cinétique.

En exprimant le quotient de Wiedemann-Frantz, on trouve en fait :

$$\frac{\lambda'}{\sigma} = 2\left(\frac{k}{q}\right)^2 T\left[1 + \left(4 + \frac{\varepsilon_G}{kT} - \frac{\partial \varepsilon_G}{\partial kT}\right)\frac{2\alpha}{\left(\alpha e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}}\right)^2}\right]$$

avec les notations de la Note précédente.

La valeur de la contribution de l'énergie d'ionisation était correcte :

$$\frac{\lambda''}{\sigma} = \left(\frac{k}{q}\right)^2 T\frac{\varepsilon_G}{kT}\left(4 + \frac{\varepsilon_G}{kT} - \frac{\partial \varepsilon_G}{\partial kT}\right)\frac{\alpha}{\left(\alpha e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_F}{kT}}\right)^2}.$$

Ces résultats sont plus commodément discutés si on les exprime en fonction

des densités de porteurs et des mobilités :

$$\frac{\lambda'}{\sigma} = 2\left(\frac{k}{q}\right)^2 T\left[1 + \left(4 + \frac{\varepsilon_G}{kT} - \frac{\partial\varepsilon_G}{\partial kT}\right)\frac{2np\,\mu_n\mu_p}{(n\mu_n + p\mu_p)^2}\right]$$

$$\frac{\lambda''}{\sigma} = \left(\frac{k}{q}\right)^2 T\,\frac{\varepsilon_G}{kT}\left(4 + \frac{\varepsilon_G}{kT} - \frac{\partial\varepsilon_G}{\partial kT}\right)\frac{np\,\mu_n\mu_p}{(n\mu_n + p\mu_p)^2}$$

d'où

$$\frac{\lambda' + \lambda''}{\sigma} = 2\left(\frac{k}{q}\right)^2 T\left[1 + \frac{1}{2}\left(4 + \frac{\varepsilon_G}{kT}\right)\left(4 + \frac{\varepsilon_G}{kT} - \frac{\partial\varepsilon_G}{\partial kT}\right)\frac{np\,\mu_n\mu_p}{(n\mu_n + p\mu_p)^2}\right].$$

L'écart au résultat de Lorentz ne peut être important que si : $n\mu_n \simeq p\mu_p$. Dans le cas de l'antimoniure d'indium intrinsèque $n = p$, $\mu_n \gg \mu_p$: ces résultats ne permettent pas d'interpréter les mesures de Busch et Schneider (²) qui ont obtenu un quotient de Wiedemann-Frantz environ 100 fois plus grand.

(¹) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1121.
(²) Busch et Schneider, *Physica*, novembre 1954, p. 1004.

ÉLECTRONIQUE. — *Nouveaux résultats sur les pertes d'énergie des électrons dans les couches métalliques : interprétation.* Note de M. **Bernard Gauthe**, présentée par M. Gaston Dupouy.

A l'aide du spectrographe électrostatique précédemment décrit (¹), j'ai poursuivi l'étude des spectres caractéristiques des électrons après la traversée de films métalliques très minces; les échantillons ont été préparés suivant la technique habituelle (²); leur épaisseur est de l'ordre de 300 Å, l'énergie des électrons incidents est de 30 keV. L'ensemble des résultats est condensé dans le tableau. Les erreurs qui y sont indiquées correspondent à la dispersion expérimentale des résultats, compte tenu du nombre des mesures effectuées pour chaque élément.

Beryllium.....			19,1±0,6				39±2		
Germanium ...		18±0,7			34±3			56±3	
Cuivre........	7,3 (?)	17,4±1		22,7±0,5	27,8±0,7		40±2	49±2	60±3
Or...........	6,6 (?)	15,5 (?)	19,7±0,6	23,4±0,5		35±3	44±3		
Argent........	7,3±1			22,2±0,6	26 (?)	35±2	43±2		

Beryllium. — La perte d'énergie la plus importante se situe à 19,1 eV; elle est suivie d'une seconde bande à 39 eV, soit environ le double de la perte principale. Ce fait et la position des raies observées elle-même constituent une bonne confirmation de la théorie de Pines et Bohm (³) sur l'excitation des oscillations du plasma des électrons libres.

Germanium. — La perte d'énergie principale est située à 18 eV; d'autres raies beaucoup plus faibles semblent se manifester vers 34 et 56 eV; ces valeurs

s'accordent mal avec les structures secondaires d'absorption K observées par H. Hulubei et Y. Cauchois ([4]).

Métaux nobles. — Pour ces métaux, la distribution des pertes d'énergie est essentiellement constituée par une bande large et diffuse qui, dans le cas du cuivre et de l'or, montre sur certains clichés une structure complexe résoluble en deux ou trois composantes. La comparaison détaillée avec les données expérimentales de la spectroscopie X d'émission et d'absorption sera ici particulièrement utile pour séparer la contribution éventuelle de deux ordres de phénomènes : l'excitation des oscillations du plasma, d'une part et, d'autre part, les collisions individuelles électron-électron qui provoquent des transitions entre la bande de conductibilité et les états inoccupés. J'ai effectué cette comparaison en ajoutant à la distance ΔE mesurée entre la discontinuité principale et les maxima d'absorption, l'écart δE entre cette discontinuité, correspondant au niveau de Fermi, et le maximum de la bande d'émission X correspondante. Si l'on admet en effet que lors du choc entre un électron incident et un électron du métal, la probabilité de transition est indépendante de l'état initial de l'électron heurté, il convient alors de multiplier cette probabilité de transition par la densité électronique dans la bande de départ.

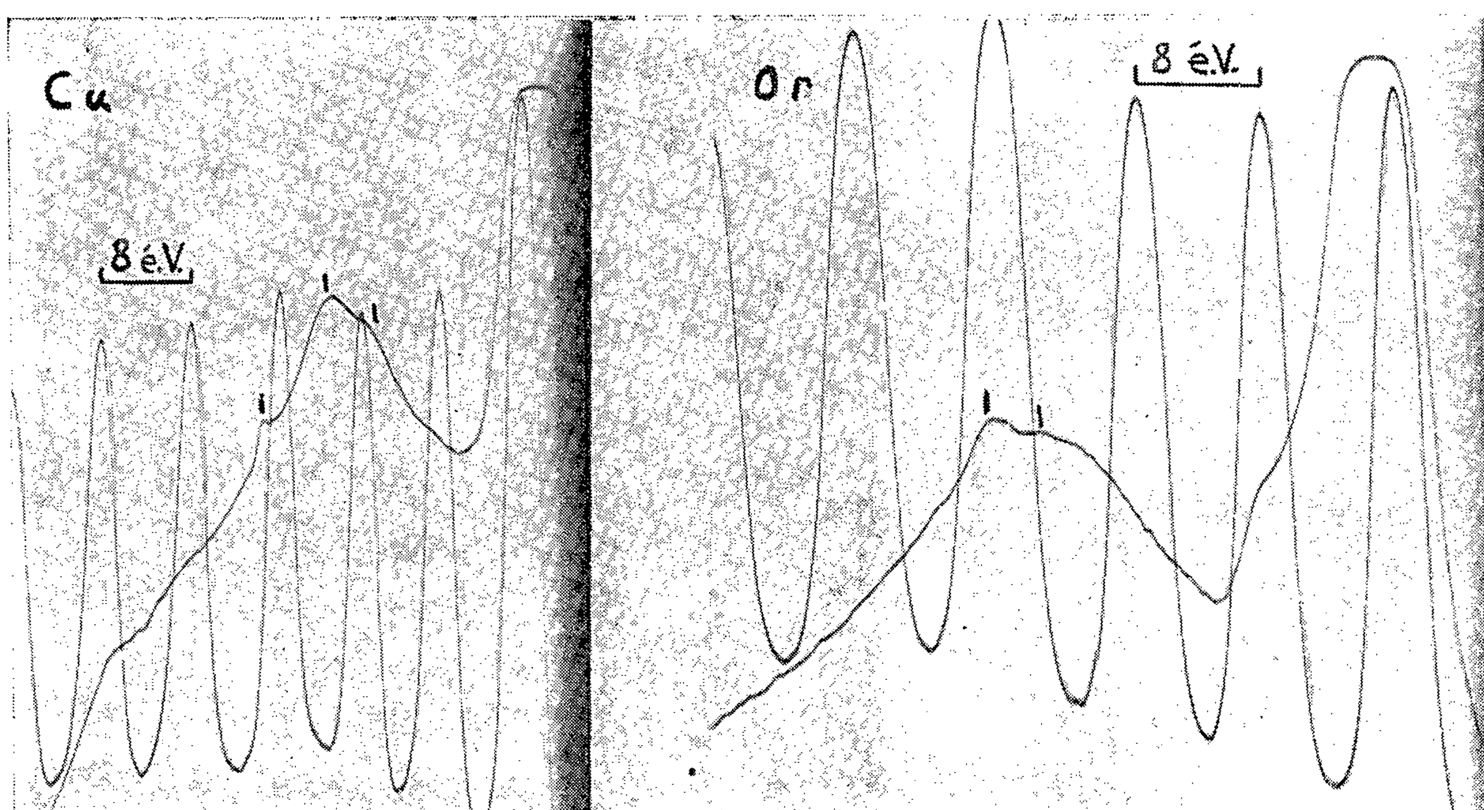


Fig. 1. Fig. 2.

A. *Cuivre.* — Plusieurs enregistrements microphotométriques (un exemple en est donné dans la figure 1) permettent de séparer trois composantes dans la bande principale, situées respectivement à 17,4, 22,7 et 27,8 eV; j'ai effectué ici la comparaison avec les structures d'absorption K publiées par W. W. Beeman, et H. Friedman ([5]), ([6]); ces auteurs observent deux maxima d'absorption intenses A et B à 18 et 27,5 eV respectivement du sommet de la bande d'émission $K\beta_{2,5}$; ces valeurs correspondent étroitement aux pertes

d'énergie que j'observe à 17,4 et 27,8 eV. J'ai obtenu aussi quelques indications d'une raie très faible située vers 7,3 eV qui pourrait correspondre au petit maximum d'absorption signalé à 5,5 eV par ces mêmes auteurs. Cette comparaison permet de supposer que c'est la perte discrète localisée à 22,7 eV qui traduirait l'excitation des oscillations du plasma; la formule fondamentale de la théorie montre alors que 4,5 électrons par atome en moyenne participeraient à ces oscillations, soit une grande partie des électrons 3 *d*, en plus de l'électron 4 *s*; cette hypothèse est rendue plausible par la grande fréquence de ces oscillations ($\simeq 5.10^{15}$) et peut-être aussi par le recouvrement des bandes *s* et *d* dans le métal. Plusieurs auteurs [7] prévoient par ailleurs que l'interaction entre les « plasmons » et les électrons liés à l'atome peut provoquer un glissement important de la fréquence caractéristique.

B. *Or*. — J'ai effectué toute une série de nouveaux clichés et là encore plusieurs microphotogrammes (*fig*. 2) semblent indiquer une structure complexe de la bande diffuse principale et permettent de séparer deux composantes respectivement situées à 19,7 et 23,4 eV. Dans l'étude du spectre d'absorption L de l'or, C. Mande [8] signale un maximum d'absorption important à 20 eV environ de la discontinuité L_{III}; si l'on ajoute à cette valeur la distance entre le niveau de Fermi et le sommet de la bande d'émission *s* — *d*, soit 3 eV environ, l'on obtient un bon accord avec la perte discrète observée à 23,4 eV; c'est donc ici la première raie (19,7 eV) qui correspondrait à l'excitation des oscillations du plasma; cette valeur montre que là encore cinq électrons par atome environ constitueraient le « plasma ». L'interprétation des spectres caractéristiques de l'or et du cuivre est donc bien cohérente. Enfin quelques clichés semblent indiquer la présence de deux raies à 6,6 et 15,5 eV.

C. *Argent*. — Dans ce métal de nouveaux clichés ne m'ont pas permis de résoudre nettement la bande diffuse principale, dont le maximum se situe à 22,2 eV. Il y a quelques indications cependant pour une perte d'énergie localisée à 26 eV. Malheureusement pour cet élément les données de la spectrographie X sont très incomplètes et la comparaison est difficile à effectuer.

Des études analogues sont en cours pour les métaux de transition nickel, palladium et platine.

(1) A. Septier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 402; B. Gauthe, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 399.

(2) B. Gauthe, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 188.

(3) *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 338.

(4) *Disquisitiones Mathematicæ et Physicæ*, 1, fasc. 3-4, 1941, p. 467.

(5) *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 392.

(6) Ces résultats sont en bon accord avec des mesures plus récentes effectuées au Laboratoire.

(7) P. A. Wolff, *Phys. Rev*, 92, 1953, p. 18; E. N. Adams, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 947; H. Kanazawa, *Prog. theor. Phys. Japan*, 13, n° 3, 1955, p. 227.

(8) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2222.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Structure de la bande Raman caractéristique de la vibration du groupement carbonyle des cétones.* Note de M. **Claude Mangin** et M[lle] **Marie-Madeleine Bottreau**, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que la bande de diffusion Raman caractéristique de la vibration du groupement carbonyle paraît très large pour la plupart des cétones. Cette bande qui se situe dans la région 1700 cm^{-1} peut atteindre une vingtaine de cm^{-1} de largeur.

En prenant des précautions : grande constance de la température, court temps de pose, à l'aide d'un spectrographe ouvert à F 4,7 on parvient à dédoubler cette bande de vibration pour un certain nombre de cétones prises à l'état de liquide pur. Ce résultat était déjà connu pour la cyclopentanone en particulier.

L'un de nous avait pensé pouvoir interpréter cette double bande par le fait d'un équilibre entre la forme cétonique et la forme énolique de la cétone considérée ([1]).

En reprenant un grand nombre de spectres avec les précautions précitées, et en les analysant à l'aide d'un microphotomètre enregistreur, nous nous sommes aperçus que la bande large de vibration du groupement C=O se résoud en plusieurs composantes distantes d'un intervalle constant aux erreurs expérimentales près, et variable d'une cétone à l'autre. Pour obtenir ce résultat, il est nécessaire de prendre un grand nombre de spectres afin d'éliminer l'influence des perturbations apportées sur l'enregistrement par les grains de l'émulsion photographique.

C'est ainsi que nous avons obtenu, par exemple, pour la méthyléthylcétone, la cyclohexanone, la cyclopentanone les nombres d'ondes en cm^{-1} indiqués dans le tableau ci-après.

D'autre part, en étudiant l'influence de la dilution dans le tétrachlorure de carbone, l'examen des microphotogrammes montre que l'on retrouve pour les bandes composantes de la vibration du carbonyle les mêmes fréquences que celles observées dans les spectres du liquide pur. Toutefois, les intensités respectives de ces bandes composantes sont perturbées; celles de plus basses fréquences sont atténuées au point de disparaître dans certains cas, tandis que l'intensité relative de ces bandes est accrue du côté des hautes fréquences et de nouvelles composantes sont observables; l'intervalle restant le même que dans le spectre du liquide pur.

En conséquence, sous l'effet de la dilution, le centre de la bande Raman, enveloppe de ces composantes est déplacé vers les hautes fréquences. Ce résultat a déjà été mentionné par l'un de nous en absorption infrarouge ([2]). Ceci explique la montée apparente de cette bande, signalée par divers

auteurs tant en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge, sous l'effet de la dilution.

Pour les cétones précédemment indiquées, prises à l'état pur et à l'état dilué, les nombres d'ondes des bandes composantes sont les suivants :

Méthyléthylcétone :								
Liquide pur...........	1702 (7)	1707 (10)	1711 (10)	1714 (2)	1718 (5)	–	–	–
20 mol + 100 mol CCl_4...	–	–	–	1714 (7)	1718 (10)	1722 (8)	1725 (5)	–
10 mol + 100 mol CCl_4...	–	–	–	–	1718 (7)	1721 (10)	1725 (4)	1730 (
Cyclohexanone :								
Liquide pur...........	1701 (3)	1706 (5)	1710 (8)	1715 (10)	–	–	–	–
40 mol + 100 mol CCl_4...	–	–	1709 (10)	1715 (10)	1720 (4)	–	–	–
15 mol + 100 mol CCl_4...	–	–	1710 (9)	1715 (10)	1721 (10)	–	–	–
Cyclopentanone :								
Liquide pur...........	1729 (10)	1739 (5)	1749 (10)	–	–	–	–	–
40 mol + 100 mol CCl_4...	–	1738 (10)	1750 (10)	–	–	–	–	–

En résumé, l'étude minutieuse que nous avons effectuée au Laboratoire de spectrographie moléculaire de M. Gray, relativement à la bande de diffusion Raman caractéristique de la vibration du groupement carbonyle des cétones dans la région 1700 cm^{-1}, montre que cette bande, réputée large, *est en réalité l'enveloppe de plusieurs autres. Les bandes composantes observables sur des spectres pris dans de bonnes conditions sont également distantes les unes des autres, leur intervalle dépendant de la cétone considérée. La dilution dans le tétrachlorure de carbone a pour effet de diminuer l'intensité des bandes composantes de plus basse fréquence, en même temps que d'autres bandes apparaissent du côté des hautes fréquences en gardant la même équidistance.*

(1) E. Gray et Mlle Bottreau, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2134.
(2) E. Gray et C. Mangin, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, p. 9.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques considérations sur l'influence du solvant sur les paramètres de l'équation d'Arrhenius.* Note de Mlle **Mariana Pop** et M. **Stefan Popovici**, présentée par M. Eugène Darmois.

Hinshelwood et Fairclough [1], en essayant d'établir une relation entre la constante d'action et l'énergie d'activation, ont constaté dans certains cas, comme par exemple dans la saponification du benzoate d'éthyle en différents solvants, que le logarithme de la constante d'action est une fonction linéaire de l'énergie d'activation, c'est-à-dire

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + a\mathrm{A}.$$

Tommila Eero et Kauranen Penthi ([2]) ont constaté la validité de cette relation dans la réaction entre la triéthylamine et l'iodure d'éthyle en mélanges binaires d'acétone-benzène et acétone-dioxane.

Selon Hinshelwood la généralisation de cette relation est problématique. Elle n'est pas applicable à la réaction de Menschutkin qui représente un exemple classique de l'influence du solvant, car dans ce cas, conformément aux résultats de H. G. Grimm, H. Ruf et H. Wolff ([3]) on doit admettre qu'à une énergie d'activation correspondent plusieurs valeurs de la constante d'action et inversement.

Dans cette Note nous nous sommes proposé d'expliquer le mode d'action du solvant sur les paramètres de l'équation d'Arrhenius et d'établir une expression qui indique cette influence.

Nous admettons que le solvant peut modifier la structure de la molécule et les phénomènes qui ont lieu à sa périphérie, ainsi que les valeurs correspondantes : énergie d'activation et constante d'action.

On peut établir une relation simple entre la constante d'action et l'énergie d'activation seulement dans les cas où il se produit une modification de la structure intime des molécules en réaction, et quand les phénomènes périphériques dépendent de cette structure.

La réaction de saponification du benzoate d'éthyle dans les solvants mentionnés, se déroule de cette manière.

Les phénomènes périphériques variant dans la réaction de Menschutkin en même temps que la structure de la molécule mais indépendamment d'elle, il en résulte qu'on ne peut établir une simple relation entre la constante d'action et l'énergie d'activation.

En revenant à la réaction de saponification du benzoate d'éthyle, qui représente un cas plus simple de l'influence du solvant, nous observons que par analogie avec l'équation d'Arrhenius

$$\ln k = \ln \alpha - \frac{A}{kT},$$

il peut exister, entre la constante d'action et l'énergie d'activation, la relation

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + aA$$

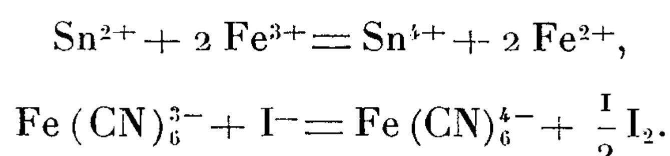
tout à fait identique à l'équation établie empiriquement par Hinshelwood et Fairclough.

De cette relation il résulte que pour les réactions analogues à la saponification du benzoate d'éthyle, on ne peut admettre que les transformations pour lesquelles $d\ln \alpha/dA = a$.

La constante a qui exprime le rapport entre la variation du logarithme de la constante d'action et la variation de l'énergie d'activation caractérise la déformabilité de la molécule, c'est-à-dire sa symétrie dans les processus chimiques.

Si l'on éloigne de leur état initial les électrons qui constituent la liaison chimique, l'énergie d'activation décroît en même temps que la constante d'action.

Cette constante conduit à une limite qui correspond à la molécule ionisée, pour laquelle l'énergie d'activation est nulle. On connaît depuis longtemps de telles réactions ioniques et il suffit de mentionner les réactions suivantes d'oxydoréduction



$$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+},$$

$$Fe\,(CN)_6^{3-} + I^- = Fe\,(CN)_6^{4-} + \frac{1}{2}I_2.$$

En revenant à l'équation d'Arrhenius nous introduisons à la place de la constante d'action son expression exponentielle $\alpha = \alpha_0 e^{a\mathrm{A}}$, en obtenant une relation plus générale, qui tient compte aussi des modifications de la structure moléculaire. Cette relation peut être écrite

$$k = \alpha_0\, e^{\left(a - \frac{1}{k\mathrm{T}}\right)\mathrm{A}}.$$

Elle s'applique à toutes les réactions dans lesquelles la déformabilité des molécules est exprimée par $d\ln\alpha/d\mathrm{A} = a$ et se réduit à l'équation classique d'Arrhenius quand les molécules en réaction sont indifférentes à l'action du solvant.

De l'expression de la constante de la vitesse, dans laquelle n'intervient aucune caractéristique du solvant (constante diélectrique, moment dipôle, polarisabilité, viscosité) nous déduisons qu'on ne doit pas tenir compte de la nature de l'agent extérieur mais seulement de son influence sur les molécules en réaction. Dans certaines conditions un champ électrique ou un quantum absorbé, peuvent avoir le même effet que le solvant. L'action du solvant dans la réaction de saponification du benzoate d'éthyle est semblable à l'action d'un faisceau de radiations, les molécules absorbant seulement celles capables de conditionner une transformation possible, liée à la structure de la molécule.

Une explication satisfaisante de l'influence du solvant sur les paramètres de l'équation d'Arrhenius n'est donc possible que dans le cas où la structure moléculaire est bien définie.

Revenant à la réaction de Menschutkin et en tenant compte que l'énergie d'activation et la constante d'action peuvent varier indépendamment, comme il résulte d'après les valeurs obtenues par Grimm, Ruf et Wolff on peut écrire l'équation d'Arrhenius sous la forme implicite $\ln k = f(p) + \mathrm{F(A)}$.

La première fonction $f(p)$ caractérise les phénomènes périphériques indépendants de la structure moléculaire, et $\mathrm{F(A)}$ les transformations qui dépendent de cette modification. Si nous écrivons pour la symétrie de la formule $f(p) = \ln \mathrm{P}$ et si nous considérons que la fonction dépendante de l'énergie d'activation est analogue à celle de la saponification du benzoate

d'éthyle, c'est-à-dire $F(A) = \ln \alpha_0 + (a - 1/kT) A$ l'expression de la constante de la vitesse devient

$$\ln k = \ln P + \ln \alpha_0 + \left(a - \frac{1}{kT}\right) A$$

ou sous forme exponentielle

$$k = P \alpha_0 e^{\left(a - \frac{1}{kT}\right) A}.$$

La valeur a qui caractérise la déformabilité de la molécule peut être considérée en ce cas comme une constante ou une fonction quelconque, que nous ne définissons pas, pour le moment.

La modification de la structure moléculaire qui survient à la suite de l'introduction ou de la modification de certains groupes, conduit à la modification correspondant à la valeur a.

Ces observations nous permettent d'admettre que les catalyseurs doivent manifester affinité et action polarisante sur les molécules catalysées. Ces deux fonctions peuvent être accomplies par un ou différents groupes.

L'efficacité et la sélectivité du catalyseur doivent être d'autant plus marquées, que l'affinité manifestée par celui-ci a des répercussions sur les atomes ou les groupes les plus rapprochés de la liaison qui vient d'être labilisée.

Les enzymes et certaines molécules à structure plus complexe semblent réaliser en grande partie ces conditions.

(1) W. Hückel, *Berlin Acad. Verlag*, 2, 1948, p. 461-462.
(2) *Ref. J. Chem. S. S. S. R.*, n° 25, 1955, p. 61.
(3) *Z. physik. Chem.*, B. 13, 1931, p. 301.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Application de la Théorie des groupes au calcul de grandeurs théoriques relatives à la molécule d'hexaphénylbenzène.* Note de M. **Camille Duculot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La Théorie des groupes est utilisée pour calculer, dans la méthode des orbitales moléculaires, la structure électronique de l'hexaphénylbenzène.

Les électrons π sont considérés, en négligeant leur interaction avec les électrons σ; les intégrales de recouvrement S, d'abord négligées sont ensuite introduites avec la valeur $S = 0,25$; les intégrales d'échange sont prises uniformément égales à β, $(S = 0)$, ou γ, $(S = 0,25)$, pour des atomes adjacents, et nulles partout ailleurs.

L'opérateur matriciel d'énergie H commute avec chaque matrice σ_i de la représentation induite Γ, qui exprime la transformation que subit le vecteur $\vec{\Phi}$

des orbitales atomiques $\varphi_i (i = 1, \ldots, 42)$, lors de chaque opération de symétrie du groupe de recouvrement D_{6h}, que possède la molécule considérée plane. Par conséquent, dans le système $\vec{\Phi}' = \Lambda\vec{\Phi}$ des coordonnées symétriques de Garnir [1], la matrice H prend la forme contrecanonique, si on lui applique la transformation par la matrice orthogonale Λ, telle que

$$\Lambda\sigma_i\Lambda^{-1} = \sum_{J=A_{1g}}^{E_{2u}} E_{n_J} \times D_i^J \qquad (i = 1, \ldots, 24),$$

prenne la forme canonique. Pour la commodité des calculs, nous écrivons Λ en sorte que $\Lambda\sigma_i\Lambda^{-1}$ et $\Lambda H \Lambda^{-1}$ soient respectivement contrecanonique et canonique.

Les représentations de D_{6h} sont obtenues en prenant chaque représentation de D_6 et la complétant, pour les éléments restants de D_{6h}, soit par les matrices correspondantes (g), soit par les mêmes matrices changées de signe (u). Les caractères X de Γ sont nuls, sauf pour l'identité E, le plan de symétrie horizontal P_h chacun des trois plans verticaux P_v, et chacun des trois axes binaires C_2, que contient P_h, pour lesquels, on a respectivement : $X(E) = 42$, $X(P_h) = 42$, $X(P_v) = 6$, et $X(C_2) = 6$. Les composantes irréductibles de Γ sont donc

$$(1) \qquad \Gamma = 5A_{1g} + 2A_{2g} + 5B_{1g} + 2B_{2g} + 7E_{1g} + 7E_{2g}.$$

Dans cette réduction, il convient de signaler que les matrices E_{1g} et E_{2g}, d'ordre 7, se décomposent sous la forme canonique, par suite d'une dégénérescence accidentelle, en deux sous-matrices, l'une d'ordre 2, l'autre d'ordre 5. Si nous posons $K = (E_0 - E)/\beta$ (E désigne l'énergie d'un électron π, E_0 l'intégrale coulombienne), l'équation séculaire du 42e degré se réduit d'après (1) en la forme, que nous notons

$$\Gamma = M_{K+2} + M_{K-2} + 2M_{K+1} 2M_{K-1} + 6N_K = 6M_{K+x} + 6N_K,$$

$$M_{K+x} = \begin{vmatrix} K+x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & K & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & K & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & K & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & K \end{vmatrix};$$

M	$5A_{1g}$	$5B_{1g}$	$5E_{1g}$	$5E_{2g}$
x	2	-2	1	-1

et

$$N_K = \begin{vmatrix} K & 1 \\ 1 & K \end{vmatrix} \qquad \text{pour} \quad A_{2g},\ B_{2g},\ 2E_{1g},\ 2E_{2g}.$$

La matrice inverse Π de la matrice des vecteurs propres de $|H - K|_{ij}$, sous la forme canonique, permet de construire la matrice $\Omega = \Pi\Lambda$ des coefficients $\Omega_{Ki} (i = 1, \ldots, 42)$ des orbitales atomiques φ_i dans l'expression $\Psi_K = \sum_{i=1}^{42} \Omega_{Ki}\varphi_i$ des orbitales moléculaires de niveau énergétique K.

Pour l'utilité des présentes considérations, nous retiendrons uniquement les coefficients Ω_{Ki} ($i=1, 2, 3; 4, 5, 8$) relatifs aux orbitales liantes. Les atomes de carbone dans la molécule sont désignés de la manière suivante : l'un des carbones du benzène central est noté 1, les atomes du cycle dérivé sur 1 sont numérotés dans un sens arbitraire, mais dans l'ordre 2, 3, 4, 5, 6, 7, pour aboutir enfin, dans le même sens, à l'atome 8, adjacent à 1, dans le benzène central.

	— K.	1.	2.	3.	4.	5.	8.
A_{1g}...	2,609226	0,321624	0,195941	0,094816	0,051454	0,039441	0,321624
E_{1g}...	2,210510	0,257420	0,311609	0,215697	0,165192	0,149461	0,128710
E_{1g}...	2,210510	0	0	0	0	0	0,222932
E_{2g}...	2,064077	0,089159	0,273191	0,237364	0,216747	0,210017	—0,044579
E_{2g}...	2,064077	0	0	0	0	0	0,077214
B_{1g}...	2,046588	0,046183	0,186883	0,168145	0,157240	0,153661	—0,046183
A_{1g}...	1,790324	0,176023	—0,036908	—0,121050	—0,179811	—0,200870	0,176023
E_{1g}...	1,504667	0,330330	0,166706	—0,039746	—0,226511	—0,301078	0,165165
E_{1g}...	1,504667	0	0	0	0	0	0,286075
E_{2g}...	1,155383	0,148437	0,319940	0,110607	—0,192146	—0,332610	—0,074218
E_{2g}...	1,155383	0	0	0	0	0	0,128551
B_{1g}...	1,108111	0,074759	0,232360	0,091360	—0,131122	—0,236658	—0,074759
A_{2g}...	1,000000	0	0	0,204124	0,204124	0	0
B_{1g}...	1,000000	0	0	0,204124	0,204124	0	0
E_{1g}...	1,000000	0	0	0	0	0	0
E_{1g}...	1,000000	0	0	—0,288675	—0,288675	0	0
E_{2g}...	1,000000	0	0	0	0	0	0
E_{2g}...	1,000000	0	0	0,288675	0,288675	0	0
A_{1g}...	0,755150	0,156581	—0,194921	—0,151888	0,080222	0,212468	0,156581
E_{1g}...	0,504284	0,357723	—0,177329	—0,223573	0,064584	0,256142	0,178861
E_{1g}...	0,504284	0	0	0	0	0	0,309797

L'énergie de résonance vaut 16,374482β, ou, en tenant compte du recouvrement : 8,237020γ.

Les indices de liaison p_{ij} et les indices de valence libre I_i sont calculés en fonction des Ω_{ki} :

Liaisons...........	1-2	2-3	3-4	4-5	1-8
p_{ij}................	0,391396	0,611534	0,678612	0,658480	0,575808
Atomes............	1	2	3	4	5
I_i................	0,188988	0,117536	0,441854	0,394908	0,415040

Les valeurs calculées des niveaux d'énergie et des indices sont en parfait accord avec celles obtenues par C. A. Coulson par la technique des fonctions de Bloch.

Les distances interatomiques $C_i — C_j$ calculées en fonction des indices p_{ij} sont comparées avec celles que nous avons obtenues par la méthode approchée

de calcul des distances, conçue par R. Daudel et C. Vroelant (²), dans le cadre de la théorie des états de spin; on a respectivement

$i-j$	1-2.	2-3.	3-4.	4-5.	1-8.
C — C	1,441	1,399	1,388	1,391	1,405
	1,436	1,420	1,388	1,398	1,425

L'énergie de la transition électronique N — V_1 peut être estimée, selon nos calculs, à $-1{,}021856\,\gamma$. En utilisant pour γ, la valeur de 4eV déduite des considérations de Longuet-Higgins à propos du *p*-diphénylbenzène (³), on pourrait situer le centre de gravité des états singulet-triplet vers 33 500 cm^{-1}.

Signalons enfin le parallélisme entre les indices de polarisation, que nous avons calculés, et les indices de valence libre. Ainsi à titre d'exemple :

Indice de polarisation (unité β)	Atome 4	2,6950	2,6887	2,6919
	» 5	2,6338	2,5346	2,5842
Substitution		nucléophile	électrophile	radicalaire

(¹) *Bull. Soc. Sc. Liège*, 7, 1946, p. 19.
(²) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 399.
(³) *J. Chem. Soc. London*, 1955, p. 2552.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence accélératrice de la pyridine dans une synthèse des nitriles*. Note de MM. **Raymond Delaby**, **Georges Tsatsas** et **Xavier Lusinchi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs préparent avec d'excellents rendements des nitriles, certains inconnus jusqu'ici, par action de l'oxychlorure de phosphore sur les amides en présence de pyridine. La réaction s'effectue sans apport d'énergie extérieure. Ils signalent le rôle particulier de la base tertiaire dans cette réaction.

La déshydratation des amides en nitriles s'effectue notamment à l'aide des halogénures de phosphore. Parmi ceux-ci, l'oxychlorure de phosphore est considéré par J. von Braun (¹) comme le meilleur agent de transformation. Cet auteur opère *à chaud et sans solvant*.

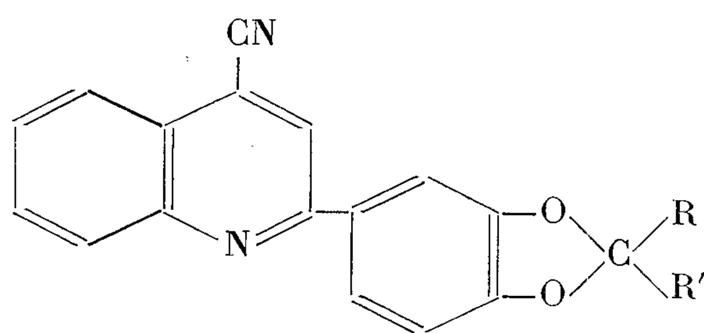
Certains dinitriles, surtout des orthodinitriles aromatiques, sont issus soit des diamides, soit des diacides ou de leurs anhydrides transformés en sels d'ammonium, en se servant du même réactif déshydratant et en présence d'une base tertiaire, à laquelle on attribue un rôle éventuel de solvant et de neutralisant de l'hydracide formé au cours de la déshydratation; les opérations sont encore effectuées le plus souvent à chaud (²).

Dans une série très particulière nous avons obtenu tout d'abord des résultats si remarquables en utilisant la pyridine *à froid* et dans des conditions toutes différentes et décrites ci-après, que nous avons appliqué cette technique à des

nitriles très divers, dont quelques-uns sont difficilement accessibles par une autre voie.

Le mode opératoire est très simple : on dissout ou on met en suspension une molécule d'amide dans un petit volume de pyridine et on ajoute goutte à goutte une molécule de $POCl_3$ en agitant. La réaction est très exothermique; l'amide qui ne serait pas soluble dans la pyridine se dissout alors promptement et la température monte souvent jusqu'à 120°. On a intérêt à modérer cette élévation de température en refroidissant extérieurement. Lorsque tout l'oxychlorure a été ajouté la réaction peut être considérée comme terminée. On laisse revenir le mélange à la température ambiante. Il se forme un précipité volumineux. On décompose soigneusement par l'eau et on isole le nitrile, soit par essorage pour les nitriles solides, soit par extraction à l'éther, après neutralisation de la pyridine par l'acide chlorhydrique. Dans le cas de nitriles à fonction basique et solubles dans l'eau, le nitrile nicotinique par exemple, on alcalinise les solutions par du carbonate alcalin, on relargue avec du sel, puis on extrait à l'éther. Les solutions éthérées, lavées et séchées sont évaporées sur bain-marie, et la pyridine est chassée sous vide à 40°.

Nous avons ainsi préparé pour la première fois les nitriles suivants de la série cinchoninique qu'il suffit d'essorer après la décomposition par l'eau

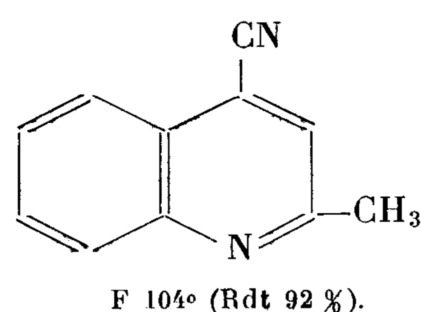


où $R = R' = CH_3$, F 135-136° (rendement quantitatif), $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, F 123-124° (rendement quantitatif), $R = R' = C_2H_5$, F 107-108° (rendement quantitatif), $R = R' = C_3H_{7(n)}$, F 96-97° (rendement quantitatif) et CRR' est $= C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$, F 139-140° (rendement quantitatif).

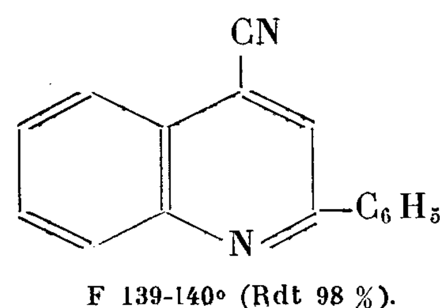
L'extension de notre étude nous a donné les résultats ci-après.

La chaleur dégagée n'est même pas nécessaire pour accélérer la réaction, car celle-ci est complète dans le même temps, lorsque le mélange est maintenu en dessous de + 5° par un refroidissement approprié. D'autre part, des essais ont été effectués sans pyridine. Tandis que le benzamide réagit dans ces conditions avec $POCl_3$ à froid, mais lentement, pour conduire après une nuit de contact au benzonitrile, par contre l'amide correspondant à l'acide phényl-2 quinoléine carboxylique-4 (cinchophène) est entièrement récupéré après 24 h de repos. Même à chaud sur bain-marie pendant 2 h, la transformation de cet amide en nitrile n'est pas complète; mais il suffit d'ajouter de la pyridine dans

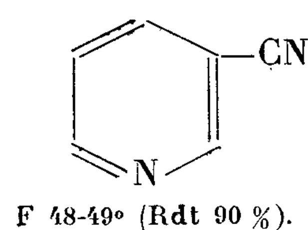
le mélange laissé en contact 24 h pour constater, dès les premières gouttes, une forte élévation de température, et obtenir quantitativement le nitrile.



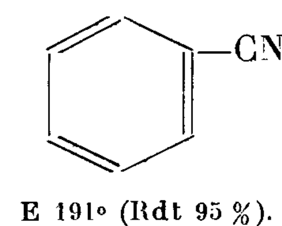
F 104° (Rdt 92 %).



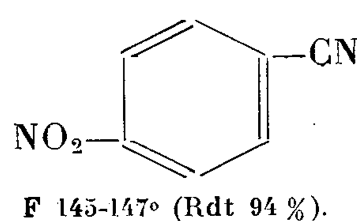
F 139-140° (Rdt 98 %).



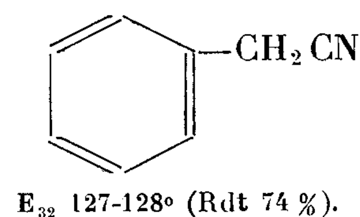
F 48-49° (Rdt 90 %).



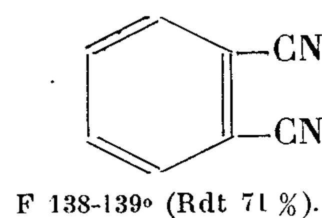
E 191° (Rdt 95 %).



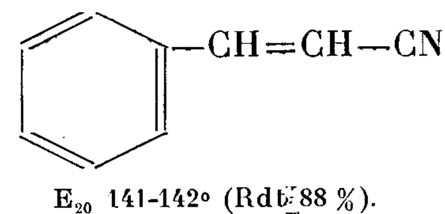
F 145-147° (Rdt 94 %).



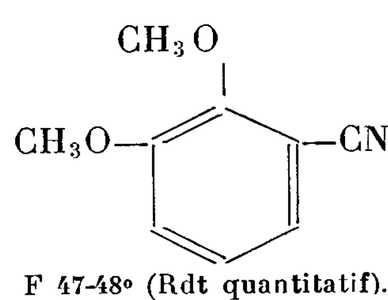
E_{32} 127-128° (Rdt 74 %).



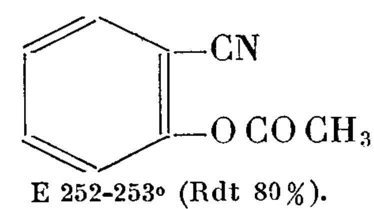
F 138-139° (Rdt 71 %).



E_{20} 141-142° (Rdt 88 %).



F 47-48° (Rdt quantitatif).



E 252-253° (Rdt 80 %).

La pyridine ne joue pas le rôle d'un simple solvant, puisqu'en la remplaçant par du tétrahydrofuranne, après un contact de 16 h nous avons entièrement récupéré l'amide mis en œuvre.

Conclusion. — La présence de la pyridine accélère considérablement l'action du $PO\,Cl_3$ sur les amides qui conduit aux nitriles correspondants par un mécanisme qu'il conviendra de préciser. Favorise-t-elle l'énolisation, l'énol s'halogénant avec facilité mais subissant aussi la prompte élimination d'une molécule d'hydracide en présence de cet accepteur? En tout cas, cette méthode nous a permis d'obtenir très rapidement et avec d'excellents rendements un bon nombre de nitriles; elle est particulièrement avantageuse dans le cas de nitriles solides et insolubles dans l'eau.

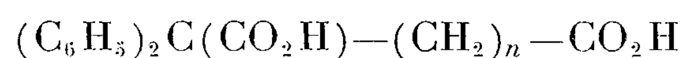
(1) *Ber. Dsch. Chem. Ges.*, 67, 1934, p. 1762.

(2) Brevet Canadien nos 366 967 (1937); *U. S. P.*, 1 876 652 (1932); 2 387 435 (1945); *U. S. P.*, 2 525 620 (1950), 2 525 621 (1950).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les acides α.α-diphénylbrassylique et α.α-diphényltétradécanedioïque.* Note de M. **François Salmon-Legagneur**, Mme **Cécile Neveu** et M. **Aimé Belot**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'application de la méthode générale de préparation des acides α.α-diphénylés au bromure de décaméthylène permet l'obtention, avec des rendements satisfaisants, des acides α.α-diphénylbrassylique (ou diphényltridécanedioïque) et α.α-diphényltétradécanedioïque. Le phénomène de décroissance des points de fusion des diacides α.α-diphénylés ou de leurs dérivés semble se maintenir pour ces nouveaux termes.

Poursuivant l'édification de la série des diacides α.α-diphénylés du type

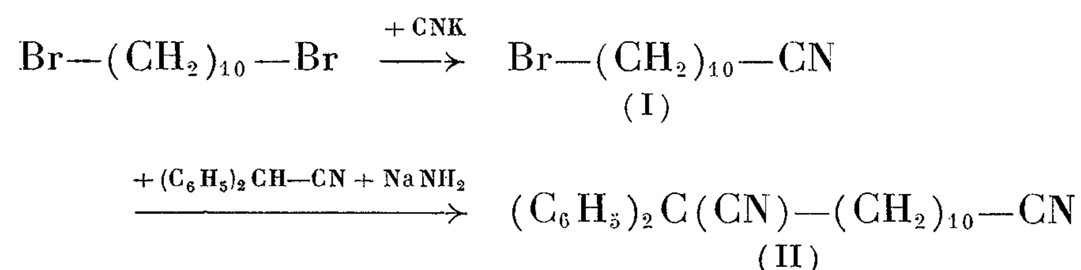


$$(C_6H_5)_2C(CO_2H)-(CH_2)_n-CO_2H$$

obtenus depuis le terme $n=1$ jusqu'au terme $n=7$, nous avons étendu la méthode générale de préparation de ces dérivés, proposée par l'un d'entre nous [1], [2], au bromure de décaméthylène (dibromo-1.10 décane). Il nous a été ainsi possible d'isoler les termes $n=10$ et 11, c'est-à-dire les acides α.α-diphénylbrassylique (ou diphényltridécanedioïque) (V) et α.α-diphényltétradécanedioïque (XI).

Le bromure de décaméthylène nécessaire a été préalablement préparé par réduction du sébacate de méthyle en décanediol-1.10 [3], [4] et distillation ensuite de ce dernier avec BrH à 48 %.

L'utilisation du processus (A) [1], [2] de notre méthode générale conduit d'abord, par réaction ménagée avec CNK au cyanure de ϰ-bromodécyle (I) (Rdt 70 %); celui-ci condensé avec le nitrile diphénylacétique, préalablement sodé par $NaNH_2$, donne le dinitrile α.α-diphénylbrassylique (II) avec un rendement de 59 % par rapport au bromocyanure ou au nitrile diphénylacétique :



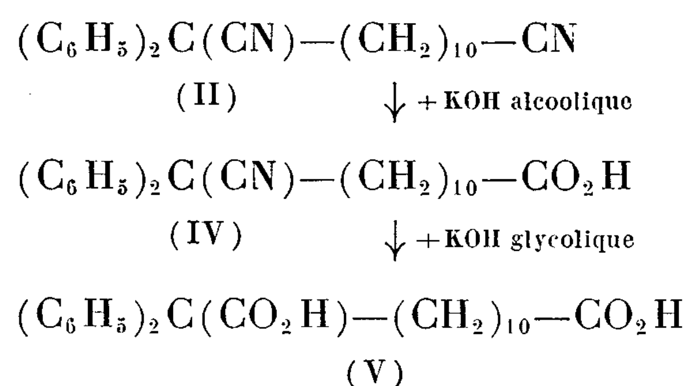
$$Br-(CH_2)_{10}-Br \xrightarrow{+CNK} \underset{(I)}{Br-(CH_2)_{10}-CN}$$

$$\xrightarrow{+(C_6H_5)_2CH-CN+NaNH_2} \underset{(II)}{(C_6H_5)_2C(CN)-(CH_2)_{10}-CN}$$

Parfois on isole à côté de ce dinitrile un peu de dinitrile α.α.α'.α'-tétraphényltétradécanedioïque : $(C_6H_5)_2C(CN)-(CH_2)_{10}-(C_6H_5)_2C-CN$ (III), provenant du fait que le cyanure de ϰ-bromodécyle contient des traces de bromure de décaméthylène dont il est difficile de le séparer. D'ailleurs ce même dinitrile tétraphénylé s'obtient avec un bon rendement en condensant directement le dibromodécane avec le double de la quantité équimoléculaire de diphénylacétonitrile sodé.

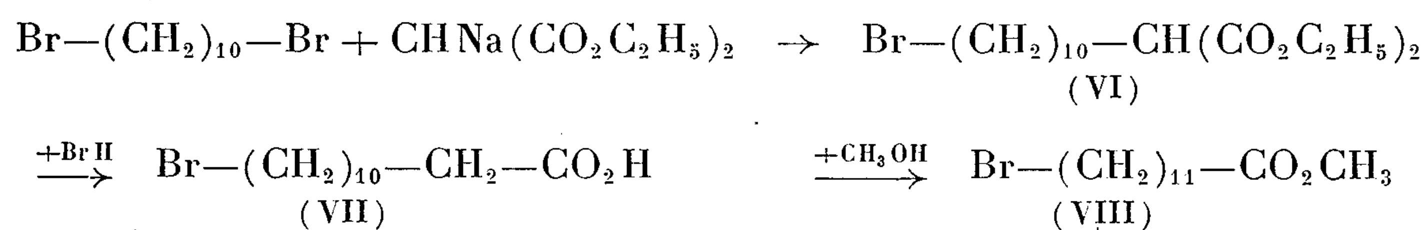
La saponification du dinitrile α.α-diphénylé (II) par la potasse alcoolique

donne l'acide α-nitrile α.α-diphénylbrassylique (IV) que l'on transforme par chauffage avec la potasse glycolique en acide α.α-diphénylbrassylique (V)

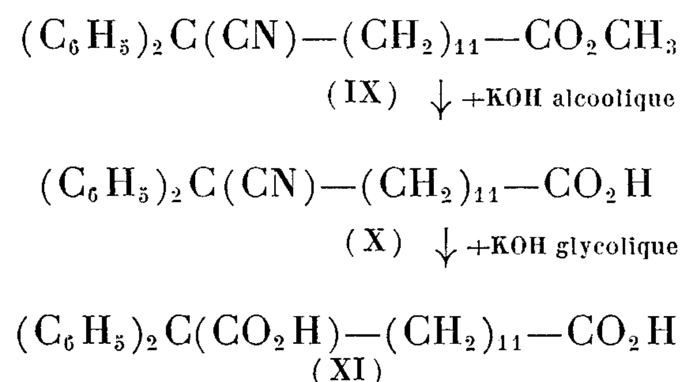


Le rendement global en diacide α.α-diphénylbrassylique s'est établi à 46,5 %, calculé à partir du diphénylacétonitrile et à 33 % calculé à partir du dibromodécane de départ.

L'application du processus (B) ([1]), ([2]) de notre méthode générale nous a permis d'isoler de façon similaire l'homologue supérieur. Le dibromo-1.10 décane est transformé par action sur le malonate d'éthyle sodé en κ-bromodécylmalonate d'éthyle (VI) avec un rendement de 50 %. L'action de BrH concentré sur ce dernier conduit ensuite à l'acide λ-bromododécanedioïque (VII), $C_{12}H_{23}O_2Br$, de F 52-53°, déjà connu mais préparé par une méthode tout à fait différente ([5]) comme son ester méthylique (VIII) ($É_2$ 164°) que l'on obtient par estérification habituelle :



La condensation du λ-bromododécanoate de méthyle (VIII) avec le diphénylacétonitrile sodé donne avec un rendement de 70 % environ l'α-nitrile μ-méthylester α.α-diphényltétradécanedioïque (IX), isolé seulement à l'état brut et saponifié ensuite en deux temps par la potasse alcoolique en α-nitrile μ-acide correspondant (X), puis par la potasse glycolique en acide α.α-diphényltétradécanedioïque (XI) :



Il est à noter que dans cette saponification finale, comme dans celle de

l'homologue inférieur (IV), il n'y a pas de décarboxylation notable en monoacide ω.ω-diphénylé, à condition d'éviter toute surchauffe locale.

Le rendement global en acide α.α-diphényltétradécanedioïque s'établit en définitive à 47 % calculé à partir du nitrile diphénylacétique, mais seulement à 16 % si l'on fait le calcul à partir du dibromodécane, véritable matière de départ. L'application à ce dernier du processus (A) de la méthode est donc plus avantageuse que celle du processus (B). Dans les deux cas ces chiffres sont sensiblement inférieurs à ceux constatés dans la préparation des termes $n=5$, 6 et 7 (acides α.α-diphényl-subérique, -azélaïque et -sébacique) ([2]); mais on doit cependant les considérer comme très satisfaisants, étant donné la condensation élevée des produits isolés et leur tendance à produire des émulsions ou des solutions savonneuses lentes à se décanter.

Pour chacun des deux diacides les diesters diméthyliques ont été préparés, nous les avons obtenus seulement à l'état liquide sans tendance à la cristallisation. Les essais d'estérification partielle ne nous ont conduit jusqu'à présent qu'à des esters-acides liquides, constitués sans doute par des mélanges des deux isomères possibles. On trouvera ci-dessous les constantes des nouveaux produits isolés dans ces synthèses :

1° *Série α.α-diphénylbrassylique.* — Cyanure de κ-bromodécyle (I), $C_{11}H_{20}NBr$, $É_{13}$ 180-184°; dinitrile (II), $C_{25}H_{30}N_2$, $É_1$ 275°; α-nitrile λ-acide (IV), $C_{25}H_{31}O_2N$, F 38-40°; diacide (V), $C_{25}H_{32}O_4$, F 110-112°; diester diméthylique, $C_{27}H_{36}O_4$, $E_{1,5}$ 255-256°.

2° *Série α.α-diphényltétradécanedioïque.* — κ-bromodécylmalonate d'éthyle (VI), $C_{17}H_{31}O_4Br$, $É_2$ 202-204°; α-nitrile μ-acide (X) $C_{26}H_{33}O_2N$, F 41-42°; diacide (XI), $C_{26}H_{34}O_4$, F 90-91°; diester diméthylique, $C_{28}H_{38}O_4$, $É_1$ 246-248°.

3° *Série α.α.α'.α'-tétraphényltétradécanedioïque.* — Dinitrile (III), $C_{38}H_{40}N_2$, F 103-105°.

Il est remarquable de constater les points de fusion relativement bas tant des deux diacides que des deux acides α-nitriles. Ainsi donc le phénomène de décroissance des points de fusion, avec alternance à mesure que la condensation en carbone augmente, observé pour les sept premiers termes de la série des diacides α.α-diphénylés ([2]), semble bien se maintenir pour ces deux termes élevés et leurs dérivés. Il sera particulièrement intéressant pour confirmer ce fait de préparer les deux termes, $n = 8$ et 9, qui manquent encore, ce que nous nous proposons de réaliser prochainement.

([1]) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2320.
([2]) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, (6e série), 1956, p. 411.
([3]) CHUIT, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 264.
([4]) *Synthèses Organiques*, 2, 1949, p. 267, Masson, Paris.
([5]) H. et C. HUNSDIECKER, *Ber. d. chem. Gesells.*, 75, 1942. p. 291.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude spectrographique Raman et infrarouge de quelques aldéhydes, acétals et cétones α-acétyléniques.* Note de MM. **Léon Piaux, Marc Durand** et **Lucien Henry** présentée par M. Marcel Delépine.

Étude des spectres Raman et infrarouges de quelques aldéhydes R—C≡C—CHO, de leurs acétals éthyliques, et de quelques cétones R—C≡C—CO—CH_3, avec R = nC_3H_7, nC_4H_9 et nC_5H_{11}, mettant en évidence l'abaissement des fréquences et le renforcement de l'intensité diffusée ou absorbée dans le cas de liaisons multiples conjuguées, ici C=O et C≡C.

Les composés étudiés ont été obtenus par des méthodes classiques : 1° Les acétals résultent de la condensation, selon Ch. Moureu et R. Delange (1), P. L. Viguier (2), de l'ester orthoformique avec les magnésiens acétyléniques; leur hydrolyse par l'acide oxalique dilué, selon Viguier (*loc. cit.*) fournit les aldéhydes à l'état libre;

2° Les méthyl-cétones ont été préparées, selon D. Nightingale et F. Wadsworth (3), en versant le dérivé sodé acétylénique, en suspension dans l'éther, dans l'anhydride acétique refroidi à —15°.

Ceux de ces composés qui avaient déjà été préparés ont été facilement identifiés, les autres présentent les propriétés normalement attendues. Tous jaunissent plus ou moins à la lumière ou sous l'action de la chaleur, cette action étant particulièrement rapide et importante pour les aldéhydes libres.

Les spectres Raman des acétals montrent une analogie frappante avec ceux des hydrocarbures β-acétyléniques R—C≡C—CH_3, décrits par Blanche Gredy (4) : ils possèdent deux raies caractéristiques, l'une large très forte, vers 2242 (5), l'autre plus étroite, assez forte, vers 2307 (au lieu de 2235-2303 pour l'heptyne-2 et l'octyne-2); ces deux fréquences se retrouvent dans les spectres infrarouges, qui présentent une bande forte vers 2242 et une faible vers 2300.

Les aldéhydes libres ont donné, en spectrographie Raman, un fond continu assez intense, qui n'a permis, malgré l'intensité de la diffusion, de pointer qu'un petit nombre de raies; les fréquences fondamentales ont été trouvées à 1670 environ pour la liaison C=O, au lieu de 1720 en moyenne pour les aldéhydes saturés, 2204 (bande forte) et 2280 environ (faible) pour la liaison C≡C, au lieu de 2242-2307 pour les acétals.

Ces résultats sont confirmés par les spectres d'absorption infrarouge, où les bandes caractéristiques se retrouvent à 1665-1667 (très forte) et 2205 (très forte), 2275 (faible).

Deux méthylcétones α-acétyléniques ont déjà fait l'objet, pour la spectrographie Raman, d'une publication de M. J. Murray et F. Cleveland (6) dont les résultats sont reproduits dans les Tables de Landolt; ils ont

trouvé, pour l'hexyne-3 one-2, 2211 (très forte), 2227 (très forte) 2269 (assez forte), et pour l'octyne-3 one-2, 2170 (très faible), 2212 (très forte), 2262 (forte); or, nous n'avons retrouvé dans les trois cas étudiés par nous (dont précisément l'octyne-3 one-2) qu'une bande large très forte vers 2211 pour la triple liaison, la fréquence cétonique, en plein accord avec eux, étant retrouvée à 1676-1678; également très forte.

Les spectres infrarouges des cétones confirment à peu près ces résultats, et montrent deux bandes fortes à 1673-1675 et 2211, celle-ci étant accompagnée d'une bande faible vers 2260.

De plus, les spectres Raman des aldéhydes et des cétones sont beaucoup plus intenses que ceux des acétals, le même phénomène se retrouvant dans l'absorption infrarouge.

L'abaissement des fréquences de vibration et l'augmentation de l'intensité diffusée résultant de la conjugaison d'une double liaison C=C avec une liaison C=O ou C≡N ont déjà été maintes fois signalés [*voir* notamment (7)]; les deux phénomènes se retrouvent ici pour la triple liaison C≡C conjuguée avec la liaison C=O.

L'abaissement de fréquence Raman : 30 unités pour la liaison cétonique contre 25 pour la liaison acétylénique, dans le cas des cétones, devient considérable : 50 unités, pour le carbonyle des aldéhydes, dépassant de loin celui qui a été observé dans le cas des aldéhydes α-éthyléniques (30 unités pour l'aldéhyde crotonique), celui de la triple liaison restant voisin de 30 unités.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, **31**, 1904, p. 1327.
(2) *Ann. Chim.*, **1**, 1913, p. 481.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1945, p. 416.
(4) *Ann. Chim.*, **4**, 1935, p. 5.
(5) Toutes les fréquences sont données en nombre d'ondes par centimètre.
(6) *J. Chem. Phys.*, **12**, 1944, p. 156.
(7) M. Bourguel et L. Piaux, *Traité de Chimie organique de Grignard*, **2**, p. 473.

GÉOLOGIE. — *Note sur l'âge de la série de la Betaïna (vallée du Dra, Sud Marocain).* Note de MM. **Henri Hollard** et **Paul Jacquemont**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La série schistogréseuse de la Betaïna qui débute au sommet du Tournaisien, appartient dans son ensemble au Viséen inférieur et non pas au Tournaisien comme il était admis jusqu'ici. Elle est donc le témoin de la transgression viséenne sur le bord Nord du synclinal carbonifère de Tindouf.

Au Sud de l'Anti-Atlas et du djebel Bani, les terrains primaires (Gothlandien à Carbonifère), composés d'une alternance de séries tendres ou résis-

tantes à pendage général Sud-Sud-Est, affleurent sous la forme de plusieurs reliefs appalachiens séparant des plaines allongées Ouest-Nord-Ouest. Chacune de ces crêtes correspond à un faisceau de bancs durs et a reçu un nom local. Lorsqu'on traverse la région du Nord au Sud, on traverse ainsi le *Rich* (formé de grès du Dévonien inférieur ou moyen), puis, au Sud de l'Oued Dra, le djebel *Tazout* et enfin le djebel *Ouarkziz*. C'est entre ces deux derniers reliefs que s'étend la plaine nommée *Betaïna*. Elle correspond à une série schisto-gréseuse dont l'épaisseur est de l'ordre de 800 m. Après les travaux de N. Menchikoff ([1]) on considérait la série de la Betaïna comme d'âge tournaisien, les grès du djebel Tazout étant struniens, les grès et les calcaires à *Productus* de l'Ouarkziz, viséens. Par la suite, les rapides traversées de J. Bourcart ([2]), J. Bondon et L. Clariond ([3]) et de G. Choubert ([4]), ne modifièrent pas la stratigraphie admise de la Betaïna. Les faunes récoltées n'étaient pas très caractéristiques, les gisements peu nombreux et seulement à la base de la série. Une mission effectuée pour le lever de la carte géologique du Maroc (H. H.) en avril 1953 au Sud d'Assa et surtout les recherches faites pour le Bureau de Recherche du Pétrole en 1953 et 1954 dans le Zemmoul (P. J.), puis complétées vers l'Est en 1955 (H. H.), ont permis d'établir une stratigraphie détaillée de la Betaïna et d'en fixer l'âge avec précision.

Voici la coupe schématique des terrains que nous faisons débuter au-dessus des derniers niveaux gréseux du djebel Tazout.

1° Une série essentiellement gréseuse formée d'une alternance de grès, en bancs de 20 à 40 cm, à patine noire, souvent à stratification entrecroisée, avec des grès fins micacés en plaquettes ou des marnes vertes, ces dernières surtout abondantes dans les 100 premiers mètres. Quelques lits de calcaires à entroques, parfois rouges et presque toujours à galets de grès, se rencontrent périodiquement. Cette série mesure 400 m en moyenne. Elle s'amincit lentement d'Ouest en Est (de 600 à 300 m). La majorité de la faune est néritique et se trouve surtout dans les grès. Toutefois, il y a quelques goniatites pyriteuses dans les marnes ou les lits de calcaires à entroques. Les espèces suivantes existent dans toute la série : *Productus* sp., *Productus* gr. *semi-reticulatus*, *Schellwiennella crenistria*, *Leptænella analoga*, *Rhipidomella michelini*, *Syringothyris cuspidata*, *Punctospirifer laminosus*, *Spirifer duplicicosta*, *Munsteroceras duponti*, *Pericyclus fasciculatus*. Cette faune, avec ses deux espèces de goniatites, est analogue à celle que l'on trouve dans les niveaux de passage du Tournaisien au Viséen en Europe. De plus, dans la partie inférieure, plus marneuse, de la série, il s'ajoute à la faune ci-dessus une grande quantité de *Spirifer tornacensis*, *Retzia ulothrix*, *Acambona serpentina*, *Productus corrugatus*. Cela permet d'attribuer les 100 premiers mètres à la fin du Tournaisien. Le reste de la série voit l'apparition de *Spirifer striatus*, *Spirifer ovalis*,

Productus gr. *fimbriatus* et, par contre, la disparition de *Spirifer tornacensis* et doit donc être attribuée au Viséen.

2° Une série à prédominance argileuse où les grès sont très minces et ne se développent davantage que vers le haut. Deux lits d'un calcaire gris très fin, pétri de fossiles ont fourni : *Chonetes dalmanianus*, *Chonetes buchianus*, *Productus* gr. *fimbriatus*, *Athyris lamellosa*, *Athyris* sp., *Schellwiennella crenistria*, *Productus* cf. *frechi*, *Rhipidomella michelini*, *Beyrichoceras* sp. nov., des lamellibranches et des gastéropodes. Ailleurs on trouve aussi *Spirifer striatus*, *Overtonia* cf. *laciniata*, *Productus* sp., *Michelinia favosa.*

Cette série, viséenne, mesure environ 200 m.

3° Une série gréseuse de 80 m, de teinte claire, souvent rose, azoïque avec un banc puissant de calcaires gréseux. Il n'y a plus ici de grès à ripple marks ou à stratification entrecroisée.

4° La coupe de la Betaïna se termine sous les premiers calcaires du djebel Ouarkziz par une nouvelle série schisto-gréseuse du type 1° qui fournit comme faune : des Brachiopodes : *Rhipidomella michelini*, *Productus* cf. *garwoodi*, *Productus* gr. *pustulosus*, *Spirifer striatus*, *Spirifer* sp., *Reticularia* sp., *Athyris lamellosa*, etc.; des goniatites : *Beyrichoceras micronotum* et *Dimorphoceras discrepans.* D'après ces goniatites, il s'agit déjà du viséen supérieur. On peut convenir de fixer la limite viséen inférieur-viséen supérieur au bas de 4°, au-dessus des grès de 3°. Ce terme 4° mesure environ 130 m.

En résumé, l'étude des terrains de la Betaïna montre qu'ils sont viséens dans leur grande majorité. Seuls les 100 premiers mètres touchent encore au Tournaisien. Quant au terme 4° il faut déjà le considérer comme viséen supérieur et l'associer aux calcaires à *Gigantoproductus* du djebel Ouarkziz qui le surmontent.

Les faciès sont très souvent côtiers et le terme 1°, en particulier, suggère un régime de bancs de sable rapidement étendus par des courants variables sur un vaste plateau littoral. D'après l'épaisseur des grès, qui décroît vers l'Est, on peut situer le continent plutôt à l'Ouest, mais on ne peut pas préciser de quel secteur de la région Ouest il s'agit (Nord-Ouest ou Sud-Ouest). Les faunes pélagiques de goniatites ne semblaient pas atteindre facilement cette région et se trouvaient probablement gênées par les importants apports sableux. Elles sont en effet moins abondantes que partout ailleurs dans le Sahara occidental et le Tafilalet.

Cette modification de l'âge de la Betaïna remet en question celui des grès sous-jacents du djebel Tazout, jusqu'ici réputés struniens et qu'aucune lacune ne semble séparer des marnes du Tournaisien terminal. Il est possible qu'une partie au moins de ces grès doive être attribuée au Tournaisien. Ils marquent une période de mers probablement peu profondes

et le début de la série de la Betaïna correspond à une extension et à un approfondissement de la mer à l'extrême sommet du Tournaisien. On peut noter que c'est au même moment que débutait au Tafilalet (butte d'Erfoud) la grande transgression dinantienne (5).

(1) *Revue Géogr. Phys. et Géol. Dynam.*, 3, 1930, p. 103-247.
(2) *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1934, p. 201-202 et 1938, p. 12-14.
(3) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1235.
(4) *Notes et Mémoires Serv. Géol. Maroc*, n° 100, fasc. I, 1952.
(5) G. Delépine, *Notes et Mémoires Serv. Géol. Maroc*, n° 58, 1941.

PALÉONTOLOGIE. — *Affinités et originalité structurale de* Sansanosmilus palmidens *Bl. (Miocène moyen de Sansan).* Note de M. **Léonard Ginsburg**, présentée par M. Jean Piveteau.

Depuis les travaux de E. D. Cope (1) et de J. Piveteau (2), on distingue parmi les chats à longues canines les formes de l'Oligocène, rapportées aux Nimravinés, et les formes apparues depuis le Pontien, groupées en Machairodontinés. Entre ces deux ensembles, bien différents structuralement, la forme la mieux connue du Miocène moyen, *Sansanosmilus*, a été considérée comme un peu aberrante (3), mais se rattachant plutôt aux Machairodontinés (4).

L'étude des très nombreux restes de *Sansanosmilus palmidens* Bl. recueillis jadis à Sansan (Gers) et déposés aujourd'hui au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris me conduit à le rattacher aux Nimravinés. Comme ceux-ci en effet, *S. palmidens* possède un canal alisphénoïdien, un trou déchiré postérieur bien séparé du trou condylien, des orifices palatins postérieurs creusés dans les os maxillaires. Le rocher n'a pas de *fossa arcuata*, le trou auditif interne est très grand et, au-dessus, la fosse floculaire est large et étalée longitudinalement. La bulle auditive est semblable à celle d'*Eusmilus* tant par sa forme que par ses rapports avec les apophyses mastoïde et paraoccipitale, le trou déchiré postérieur et le basisphénoïde.

Par contre, comme les chats modernes, le trou post-glénoïdien est obturé et la surface de contact entre la bulle auditive et le basi-occipital est horizontale et occupe l'espace compris entre la paroi verticale de la bulle auditive et le rocher, qui en est assez distant. Le canal carotien est très réduit et suit le même trajet que chez les Félinés et *Smilodon*.

Les membres sont extrêmement proches de ceux des chats à longues canines de l'Oligocène. Les métapodes sont très courts et le premier doigt est bien conservé. L'humérus est très exactement celui d'*Eusmilus*, avec sa crête deltoïdienne très forte descendant jusque dans le tiers inférieur

de l'os, son épitrochlée large, plate, rejetée en arrière et séparée par une gorge de la partie postérieure de la surface articulaire. Le cubitus présente dans sa partie supérieure un dos plat, avec des insertions ligamentaires semblables à celles d'*Eusmilus*. L'apophyse sigmoïde est de même soutenue par une petite crête osseuse orientée obliquement vers le bas. Le muscle brachial antérieur se loge dans une petite entaille verticale et la partie interne de la cavité sigmoïde est très évasée. Le fémur a un col très long, un premier trochanter haut et vertical, un deuxième trochanter très saillant, visible en *norma facialis*, un troisième trochanter encore net et certainement fonctionnel. L'astragale est court et ramassé, le calcanéum voit sa partie antérieure réduite. Il est à remarquer que la plupart de ces dispositions sont primitives et se retrouvent en proportion majoritaire chez les Créodontes.

La denture présente des caractères très particuliers. Comme chez *Eusmilus*, I_1 est extrêmement réduite et parfois absente, I_{2-3} et la canine inférieure sont très comprimées latéralement. P_3, première de sa série, ressemble beaucoup à la P_4 d'*Eusmilus*, première aussi de sa série. La P_4 de *S. palmidens* rappelle encore *Eusmilus* par ses denticules verticaux, grêles et bien séparés, mais est sensiblement bâtie sur le modèle de la P_4 du *Machairodus leoninus* de Pikermi. M_1, enfin, est réduite à deux lobes tranchants, comme chez les *Machairodus*. La denture supérieure présente les mêmes caractères. La canine plate, effilée, crénelée sur les deux bords, affinée encore par la présence de deux sillons latéraux, rappelle beaucoup celle d'*Eusmilus* et n'évoque en rien les longues canines épaisses des Machairodontinés. P_3 est grêle et, comme P_4, a trois lobes bien détachés et un petit talon postérieur relevé. C'est la constitution et le style, en plus fort et non compte tenu du talon, de la P_3 d'*Hoplophoneus*. La carnassière supérieure a enfin, comme l'inférieure, atteint le stade Machairodontiné. Trilobée, longue, mince, dotée même d'un petit style accessoire à la base du lobe antérieur et totalement dépourvue de deutérocône, cette dent est aussi évoluée dans le sens « Machairodontiné » que les formes extrêmes du groupe, *Smilodon* ou *Machairodus nestianus*.

Ainsi, les caractères qui rapprochent *S. palmidens* des *Machairodus* se réduisent essentiellement à la forme des dents carnassières et aux dispositions du basi-occipital. Ces caractères très peu nombreux de type *Machairodus* me semblent d'autre part avoir été atteints et réalisés d'une manière trop parfaite et trop précoce au milieu d'un ensemble structural encore trop primitif pour qu'on puisse considérer *S. palmidens* comme un ancêtre direct des Machairodontinés. Je verrai donc plutôt en lui un Nimraviné d'un type un peu particulier, d'une lignée différente et plus évoluée que celle qui a mené à *Hoplophoneus* et *Eusmilus*, et qui présente quelques caractères de convergence avec les Machairodontinés.

(1) *The American Naturalist*, 14, n° 2, 1880.

(2) *Ann. de Paléontologie*, 20, 1931.

(3) J. PIVETEAU, *Ann. de Paléontologie*, 34, 1948.

(4) H. FILHOL, *Étude sur les Mammifères fossiles de Sansan*, 1891; G. G. SIMPSON, *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 85, 1945.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique des Hépatiques : Jungermaniales et Marchantiales*. Note de M. **MARCEL QUILLET**, présentée par M. Raoul Combes.

Les *Jungermaniales* dont on a extrait et analysé le contenu glucidique (cinq espèces) possèdent un équipement polyfructosidique complexe comparable à celui que l'on trouve dans les *Phanérogames* à fructosanes ou chez les *Sphaignes*; les *Marchantiales* analysées (deux espèces) n'en ont pas, mais elles sont en compensation beaucoup plus riches en sucres réducteurs, en saccharose et en amidon.

La technique d'exploration du contenu glucidique des *Hépatiques* que nous décrivions récemment (1) nous avait fait prévoir qu'il y aurait une grande différence qualitative entre la réserve des *Jungermaniales* et celle des *Marchantiales*.

Au cours d'une année malheureusement très sèche (1955), nous nous sommes efforcés de réunir un poids suffisant de chacune des espèces les plus caractéristiques pour tenter l'extraction des glucides, leur étude chimique et chromatographique.

De telles récoltes furent assez décevantes car d'un volume apparemment important et prometteur il ne reste souvent qu'une centaine de grammes de matériel : soit 8 à 10 g, au plus, de matière sèche, après le nettoyage et le triage des seules parties vivantes. Les extraits dans l'alcool à 50° bouillant, concentrés, déféqués par le sous-acétate de plomb, purifiés par passage sur résines échangeuses d'ions, ont été réduits à petit volume, sous vide. Quelques gouttes servaient à faire un chromatogramme sur papier avec le phénol aqueux comme solvant, l'urée phosphorique ou le phtalate d'aniline comme révélateurs. Le reste était traité par la méthode classique : action d'une sucrase active pendant 3 h suivie d'une hydrolyse acide pendant 20 mn au bain-marie bouillant dans une liqueur titrant 0,5 d'acide chlorhydrique en poids.

Voici les résultats obtenus :

Jungermaniales acrogynes. — *Trichocolea tomentella* récoltée en juillet à 1000 m d'altitude dans l'Isère (Saint-Sixte).

Le chromatogramme de l'extrait révèle une réserve glucidique complexe comprenant outre le glucose, le fructose et le saccharose 8 taches de polyfructosides bien séparées au-dessous d'une queue indistincte prolongeant le spot de départ dont une notable partie ne s'est pas déplacée.

Le chromatogramme ressemble beaucoup à celui que donnaient les extraits de *Sphaigne* ou ceux de *Topinambour*.

Les polyfructosides les plus condensés doivent donc avoir un poids moléculaire supérieur à 2 000; ils sont cependant moins condensés que l'inuline typique car ils sont solubles dans l'eau froide et ne donnent sous l'action de la baryte que des complexes qui ne floculent que lentement par affusion d'alcool en formant un précipité hygroscopique et collant.

Les extraits, négatifs au départ, et moyennement réducteurs livrent environ 1,4 % du poids sec du thalle en saccharose et 3,1 % en fructosides supérieurs; le pouvoir rotatoire spécifique moyen de l'hydrolysat total est voisin de — 71°.

Plagiochila asplenioides récoltée en juillet à 1200 m en Haute-Savoie (Peisey) et *Diplophyllum albicans* récolté en août dans le Finistère (Huelgoat) donnent des chromatogrammes tout à fait comparables. Les extraits légèrement positifs sont moins réducteurs, mais on a trouvé malgré l'état de sécheresse de *Diplophyllum*, des teneurs en saccharose (1,2 et 1,75 %) et en polyfructosides du même ordre (4,2 et 0,9 %). Le pouvoir rotatoire spécifique moyen de l'hydrolysat total très négatif pour le premier $[\alpha]_D$ — 74° n'est plus que de $[\alpha]_D$ — 34° pour le second à cause de la moindre proportion des polyfructosides dans le mélange.

Jungermaniales anacrogynes. — *Metzgeria pubescens* récoltée en juillet à 1200 m en Haute-Savoie (Peisey) et *Pellia epiphylla* récoltée en juillet en Seine-et-Marne (Guérard) donnent des chromatogrammes très différents : outre le glucose, le fructose et le saccharose toujours présents on n'aperçoit plus qu'une tache, mais importante, très détachée des autres, au niveau du pentafructoside des *Jungermaniales acrogynes*. La place du spot de départ est à peine marquée.

L'hydrolysat acide facile de ce glucide donne du fructose et c'est sans doute un polyfructoside, mais il appert que le pouvoir condensateur de ces espèces est très particulier. Il se place, nous allons le voir, entre celui des *Jungermaniales acrogynes* dont ils ont la minceur du thalle et celui des *Marchantiales* qui ont comme elles des archégones non terminaux et des thalles peu découpés.

Le saccharose est abondant (4,5 %), le polyfructoside non négligeable (2,2 %), mais la pauvreté de nos récoltes ne nous a pas encore permis de l'isoler et d'en donner les caractéristiques physiques et chimiques comme il eut été souhaitable. Nous avons vérifié que l'amidon, rare chez les *J. acrogynes*, est parfois, ici au contraire, abondant. Chez *Pellia epiphylla*, en particulier, les grains ronds, très petits, nombreux dans les amyloplastes volumineux, sont faciles à colorer et observer sous le microscope.

Après les épuisements alcooliques, le thalle séché, porphyrisé avec du sable, forme sous l'action de l'eau bouillante un empois qui prend vio-

lemment par l'iode la teinte bleue caractéristique. Un peu de substances étrangères est sans doute entraîné aussi dans l'eau, mais, par l'hydrolyse acide (acide sulfurique 1,5 N) pendant 2 h au bain-marie bouillant, on obtient une quantité de réducteur dont le pouvoir rotatoire spécifique est voisin de + 52 et qui permet d'avoir une idée de la réserve amylacée : environ 2,3 % du poids sec.

Marchantiales. — *Marchantia polymorpha* partiellement fructifiée et *Conocephalum conicum* récoltés tous deux en juillet à 1500 m en Haute-Savoie (Peisey) ne révèlent par chromatographie des extraits que le glucose, le fructose et le saccharose à l'exclusion de toute trace de polyfructoside : ce qui confirme les indications de l'essai à l'urée que nous donnions récemment.

Le réducteur est plus abondant que d'habitude, même dans *Conocephalum conicum* non fructifié et fixé sur place (respectivement 4,4 et 4,1 % du poids sec). La teneur en saccharose est moyenne (1,4 et 1,9 %). L'abondance de l'amidon déjà signalée par H. Rancken a été confirmée. L'extraction par l'eau bouillante effectuée comme pour *Pellia epiphylla* nous a fourni pour *Marchantia* 3,9 % du poids sec en amidon et pour *Conocephalum* 3,2 %.

Les résultats de nos dosages, rapportés à 100 g de poids sec (110°) sont résumés dans le tableau suivant :

	R.	S.	F.	$[\alpha]_D$.	$\frac{F}{T}$.	A.	T.
Trichocolea tomentella	1,5	1,4	3,1	−71	0,52	0	6,0
Plagiochila asplenioides	0,5	1,2	4,2	−74	0,7	0	5,9
Diplophyllum albicans........	0,6	1,7	0,9	−34	0,3	0	3,2
Metzgeria pubescens..........	1,0	4,5	2,2	–	0,3	0	7,7
Pellia epiphylla.............	0,75	0,75	0,7	−20	0,15	2,3	4,5
Marchantia polymorpha......	4,1	1,4	0	–	–	3,9	9,4
Conocephalum conicum.......	4,4	1,9	0	–	–	3,2	9,5

R, réducteur initial; S, saccharose; F, polyfructosides; A, Amidon; T, total des glucides; $[\alpha]_D$, pouvoir rotatoire spécifique moyen du produit de l'hydrolyse totale.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2475.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Un nouveau facteur de rendement dans la croissance des plantules de* Cuscuta gronovii *Willd : hauteur de leur zone d'élongation au-dessus du substrat.* Note de Mme **Josette Tronchet**, présentée par M. Raoul Combes.

La hauteur atteinte par la zone d'élongation des plantules de *Cuscuta gronovii* au-dessus du substratum apparaît comme un facteur du rendement au même titre que les autres facteurs habituellement considérés. Le coefficient d'efficacité est 0,064 dans les conditions des expériences.

En vue de déterminer les relations éventuelles entre la longueur des plantules de *Cuscuta gronovii* Willd et la hauteur de la zone d'élongation au-dessus du substrat au cours du développement, nous cultivons des plantules de cette espèce dans des tubes de Pyrex de 13 mm de diamètre, plus ou moins remplis de sable pur mouillé d'eau distillée. Les tubes, maintenus verticaux pour assurer aux plantules une croissance maximale ([1]), sont obturés supérieurement par des plaques de verre ou des cadres tendus de tissu transparent et groupés en séries. *La hauteur libre au-dessus du substrat varie de* 5 *en* 5 mm *d'une série à l'autre* et de 10 à 140 mm pour l'ensemble des tubes. Les cultures sont effectuées en atmosphère saturée d'humidité. Les plantules sont mesurées à intervalles réguliers en vue de dresser des courbes de croissance et de nécrose. Cependant, nous ne tiendrons compte dans cette Note que du critère « longueur maximale ».

Nous avons pu ainsi étudier systématiquement la croissance comparée des plantules cultivées dans ces conditions. La valeur moyenne pour chaque série des longueurs maximales obtenues varie de 70 à 206 mm. Toutes les autres conditions étant semblables (nature du substrat, degré hygrométrique, température, éclairement, diamètre et orientation des tubes), *les différences observées ne paraissent pouvoir être attribuées qu'aux différences de hauteurs libres au-dessus du substrat.* On constate pendant toute la durée de la croissance que la zone d'élongation des plantules tend à se placer d'elle-même au niveau de la plus forte cote de hauteur. Les différences de rendement apparaissent ainsi comme étroitement liées aux cotes atteintes par la zone d'élongation.

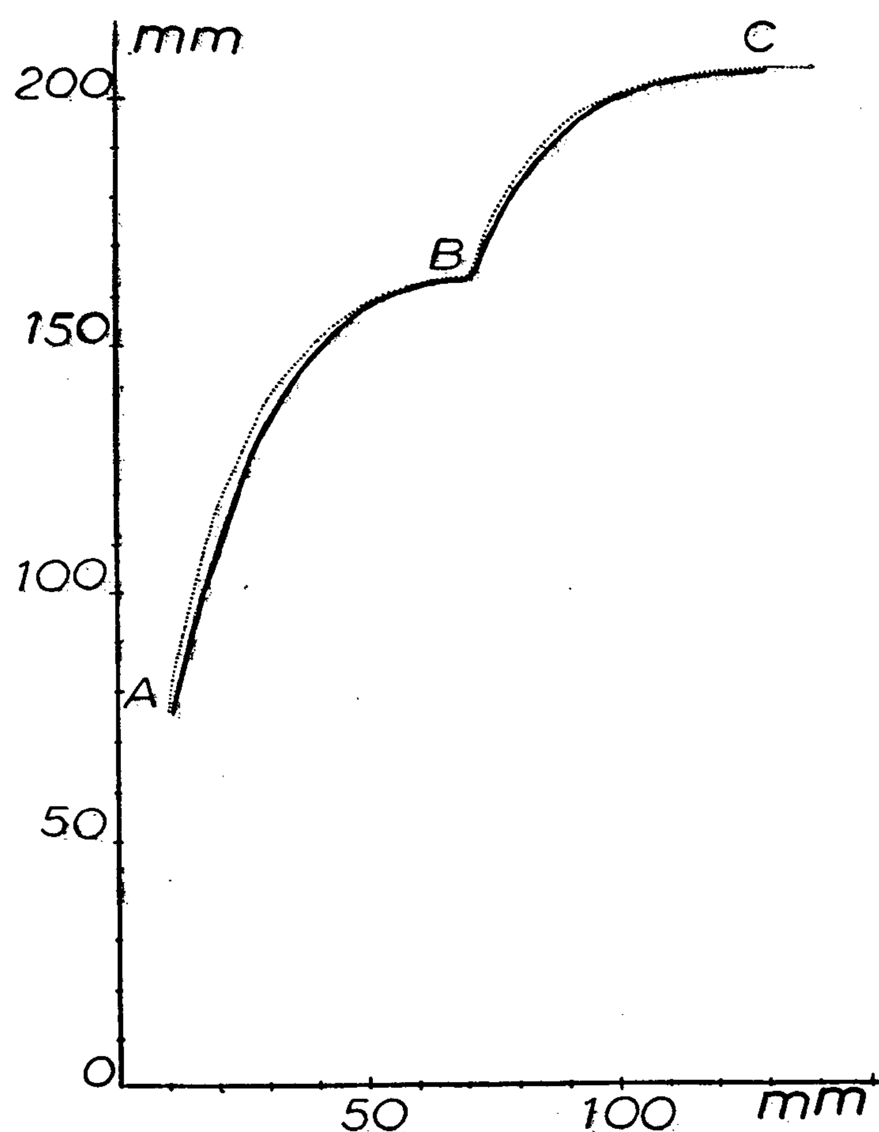
Si l'on étudie les variations des moyennes de longueurs maximales des plantules des différentes séries en fonction des « cotes maximales croissantes de la zone d'élongation », on obtient la courbe ABC (*figure*), présentant en B un point singulier. Remarquons que ce point singulier correspond aux cotes maximales observées pour des plantules se développant non dans des tubes mais sur large substrat de surface horizontale.

Considérons la première partie (AB) de la courbe, c'est-à-dire celle qui correspond à des cotes maximales de 10 à 70 mm. La longueur maximale moyenne y apparaît comme une fonction exponentielle de la cote maximale de la zone d'élongation. C'est une *courbe de rendement* du type des courbes de Mitscherlich de première approximation, dont la formule générale est sous sa forme logarithmique : $\log_e(A - y) = \log_e A - cx$, A étant le rendement maximal susceptible d'être atteint quand le facteur considéré varie seul et c le coefficient d'efficacité du facteur étudié.

Nous avons déterminé d'après nos mesures empiriques et pour les valeurs croissantes de 10 à 70 mm du facteur « cote maximale », le coefficient c, sa valeur est voisine de 0,064. L'accord entre la courbe empirique (trait

plein) et la courbe théorique (trait pointillé) construite sur la formule $\log_e 164 - \log_e (164 - y) - 0{,}064\,x = 0$ est assez satisfaisant.

Envisageons maintenant la deuxième partie BC de la courbe, celle qui correspond à des cotes maximales de la zone d'élongation *supérieures à celles normalement observées dans le cas de croissance libre* sur large substrat



horizontal n'offrant pas d'appui aux plantules. Dans les expériences décrites ci-dessus, les plantules s'élèvent contre les parois des tubes et cette surélévation apparaît comme favorable à leur croissance : le rendement est ainsi artificiellement amélioré comme le montre la branche BC. Cette portion de courbe exponentielle admet le même coefficient d'efficacité (0,064) et correspond à la formule $\log_e(206-164) - \log_e(206 - y) - 0{,}064\,(x-70) = 0$. La courbe pointillée construite sur cette formule se superpose assez exactement à la courbe empirique.

Ainsi la croissance des plantules de *Cuscuta gronovii* est d'autant meilleure que l'espace vertical libre au-dessus d'elles et la présence d'éventuels appuis, permettent à leur zone d'élongation de s'élever plus haut (jusqu'à un maximum atteint vers la cote 130 mm).

La cote de la zone d'élongation apparaît donc comme un *facteur de rendement*, qui joue dans la croissance et la morphogénèse des plantules de *Cuscuta* un rôle important, aux côtés de ceux habituellement consi-

dérés : eau, éclairement, température. Cependant, nous n'avons jamais pu obtenir l'inhibition complète de la croissance par le seul jeu de ce nouveau facteur.

Il serait intéressant que des faits analogues soient mis en évidence pour d'autres organismes végétaux, la méconnaissance de tels faits risquant d'entacher d'erreur les résultats expérimentaux portant sur un matériel vivant sensible à ce facteur de rendement.

(1) Mme J. TRONCHET, *Comptes rendus*, 242, 1955, p. 172.

MYCOLOGIE. — *Recherches sur la polarité de vingt-trois Théléphoracées.*
Note de Mme **MICHELINE TASSINARI**, présentée par M. Roger Heim.

Les *Peniophora* section *Coloratæ* sont tous tétrapolaires; la bipolarité domine dans les autres groupes.

Beaucoup de Basidiomycètes ont été étudiés au point de vue sexuel, mais un très petit nombre de ceux constituant l'ensemble des Théléphoracées l'ont été jusqu'alors. Aussi, à partir de spécimens recueillis et déterminés par J. Boidin, nous avons essayé de combler cette lacune; d'autre part nous avons repris l'étude de *Phlebia aurantiaca* (Sow.), c'est-à-dire *Phlebia radiata* Fr., dont la polarité n'avait pu être reconnue de façon sûre par Mme Terra, qui ne disposait que d'un petit nombre d'haplontes (4); de même, nous avons étudié de nouveau le *Glœocystidiellum leucoxanthum* (Bres.), espèce présumée homothallique par J. Boidin (1); les trente-huit monospermes obtenus se sont tous révélés pourvus de boucles, grosses et nombreuses.

Tous nos résultats sont consignés dans le tableau ci-après : nous indiquons d'abord, pour chaque espèce, le nombre total de monospermes dont nous disposions, puis, pour chaque groupe sexuel, le nombre des haplontes.

Les chiffres correspondant à deux groupes compatibles sont réunis par le signe $\times$.

Dans la dernière colonne, les chiffres II et IV indiquent la polarité.

Nous pouvons admettre que dans le cas où nous n'avons pu isoler que trois groupes sexuels, il s'agit d'une espèce tétrapolaire (*Peniophora nuda*).

On remarquera que tous les *Peniophora* examinés ci-dessus font partie de la section *Coloratæ* Bourdot et Galzin, section extrêmement naturelle à de nombreux points de vue; leur comportement sexuel identique (tétrapolaire) souligne clairement cette homogénéité.

Au total, sur vingt-trois espèces de Théléphoracées étudiées par nous, sept sont bipolaires et seize tétrapolaires. Cependant, si l'on fait abstraction des *Peniophora*, on trouve, alors, une majorité d'espèces bipolaires [(sept

bipolaires pour quatre tétrapolaires) comme l'avait déjà fait remarquer Mme Terra (1953)].

Corticium cæruleum (Schrad. ex Fr.) Fr.	17	7 × 10	–	II
» *lividum* Pers.	13	4 × 9	–	II
» *ochraceo-fulvum* (Bourd. et G.) Wakef.	10	4 × 6	–	II ([6])
	28	12 × 16	–	II
Glœocystidiellum porosum (Berk. et Curt.) Donk.	17	2 × 3	1 × 11	IV
Peniophora proxima Bres.	9	1 × 4	2 × 2	IV ([2])
» grpe *versicolor* Bres.	10	1 × 5	1 × 3	IV
» *lilacea* Bourd. et G.	10	2 × 5	1 × 2	IV
» *nuda* (Fr.) Bres.	11	3 × 3	5	IV
» *pini* (Schleich. ex Fr.) Boid	10	2 × 2	2 × 4	IV
» *pithya* (Pers.) J. Eriksson	9	2 × 3	2 × 2	IV
» *piceæ* » »	10	3 × 4	1 × 2	IV
» *fraxinea* (Pers.) Lundell	10	2 × 1	4 × 3	IV
» *epibolica* Boid	10	2 × 4	2 × 2	IV
» *rufomarginata* (Pers.)	10	1 × 2	2 × 5	IV
» *lycii* (Pers.) Hœhn. et Litsch.	10	2 × 2	3 × 3	IV
» *meridionalis* Boid	10	1 × 1	2 × 6	IV
Vuilleminia comedens (Ness.) R. Maire	11	4 × 2	4 × 1	IV
Aleurodiscus polygonioides (Karst.) Pilát	10	1 × 2	2 × 5	IV
» *macrosporus* Bres.	10	4 × 6	–	II ([3])
Phlebia radiata Fr.	16	7 × 9	–	II ([4])
Merulius tremellosus (Schrad.)Fr.	21	11 × 10	–	II
Mycoleptodon ochraceus (Pers.) Pat	12	1 × 2	4 × 5	IV ([5])
Mycoacia uda (Fr.) Donk.	13	5 × 8	–	II

([1]) *Essai biotaxonomique sur les Hydnés résupinés et les Corticiés. Étude spéciale du comportement nucléaire et des myséliums* (à l'impression).

([2]) En examinant les combinaisons diverses réalisées en vue d'établir la polarité de *Peniophora proxima* et d'*Aleurodiscus macrosporus*, nous avons pu noter l'existence de copulations dites « illégitimes », caractérisées par des boucles imparfaites ou fausses.

([3]) Bipolarité évidente, mais, cependant, on doit noter l'existence de deux combinaisons positives entre haplontes appartenant au même groupe sexuel.

([4]) Bipolarité présumée par Mme Terra, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 115.

([5]) Au cours de nos recherches, nous avons eu connaissance du travail de Katsuji Kimura, *Bot. Mag. Jap.*, **67**, 34-35, tabl., résumé angl., 1954, p. 787-788, qui, comme nous, a reconnu la tétrapolarité de cet Hydné.

([6]) La bipolarité du *Corticium ochraceo-fulvum* n'ayant été, tout d'abord, reconnue qu'avec dix haplontes (sur dix-neuf monospermes obtenus initialement, neuf se sont révélés pourvus de boucles), nous avons voulu la confirmer en utilisant une autre souche, après nous être assurée de son interfertilité avec celle employée antérieurement.

HÉMATOLOGIE. — *Utilisation du chrome 51 pour l'étude de la durée de vie et de la libération médullaire des hématies.* Note de Mme **Anne Combrisson-Le Bolloc'h**, Mlle **Émilie Cadet** et M. **Robert André**, transmise par M. Frédéric Joliot.

L'étude de la durée de vie *in vivo* des hématies marquées par le ^{51}Cr montre la supériorité de la solution anticoagulante A. C. D. ([3]) sur la solution de Wurmser, pour la conservation du sang destiné aux transfusions. L'association de la mesure de l'hématocrite à celle de la durée de vie des hématies permet d'apprécier la libération médullaire des malades ne présentant pas d'hémorragies.

Il est possible de marquer *in vitro* la population d'hématies d'un échantillon de sang à l'aide de chrome radioactif ($^{51}CrO_4Na_2$), puis de mesurer la durée de vie de ces hématies marquées une fois transfusées à l'Homme ([1]). La vitesse à laquelle le ^{51}Cr disparaît du sang circulant correspond au rythme de disparition des hématies marquées; car les hématies ne se démarquent pas *in vivo* et le chrome libéré par l'hémolyse n'est pas utilisé de nouveau.

Actuellement, on emploie très largement le sang conservé pour les transfusions. Au Centre Régional de Transfusion Sanguine de Paris, nous avons étudié la durée de vie des hématies transfusées après conservation dans deux solutions anticoagulantes couramment utilisées en France ou à l'étranger : la solution de Wurmser ([2]) et la solution A. C. D. ([3]). Les résultats de ce travail portant sur 54 flacons pris au hasard sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Solutions conservatrices.	Délai de conservation en jours.	% d'hématies marquées	
		circulant au bout de 1 jour.	dont la durée de vie est de 100 ± 20 jours.
Solution de Wurmser	1	95 à 100	85 ± 3
	3	95 à 100	84 ± 7
	5	90 à 95	84 ± 5
	7	70 ± 20	71 ± 20
	9	34 ± 11	32 ± 11
	11	32 ± 20	30 ± 20
Solution A. C. D.	7	95 à 100	83 ± 6
	9	95 à 100	90 ± 7
	12	90 à 95	82 ± 7
	Sang frais	95 à 100	95 à 100

Les résultats que nous avons obtenus avec les hématies conservées dans la solution A. C. D. sont en accord avec ceux publiés par Mollison ([4]) qui utilisait la méthode d'Ashby fondée sur l'agglutination différentielle

des hématies. La solution de Wurmser permet une conservation satisfaisante du sang pendant cinq jours, ce qui peut être suffisant dans bien des hôpitaux. La solution A. C. D. qui assure une conservation convenable du sang pendant au moins 12 jours convient mieux à des centres de transfusions pour lesquels une assez grande réserve de sécurité est indispensable.

La mesure de la durée de vie des hématies d'un sujet, associée à l'étude des variations de l'hématocrite (l'hématocrite représente le pourcentage du volume des hématies par rapport au sang total) nous a permis d'apprécier la libération médullaire des hématies. Un homme normal a un hématocrite de 45 % (ou de 45 unités) environ. 1 % de ses hématies disparaît chaque jour et cette perte est exactement compensée : la moelle remplace normalement par jour la quantité d'hématies correspondant à 0,45 unités d'hématocrite. En cas d'hémolyse brutale, une moelle normale peut remplacer jusqu'à 2,7 unités d'hématocrite par jour. Chez les anémiques ou les polyglobuliques, on peut déterminer la perte réelle par hémolyse et la valeur de la libération médullaire.

Soient :

H_0 l'hématocrite au premier jour des examens;
H, l'hématocrite au bout d'un temps T connu;
pH_0, la perte réelle des hématies, mesurée par la disparition des hématies marquées du malade pendant le temps T;
apH_0, la libération médullaire pendant le temps T;
a, le facteur de libération pouvant être égal, plus petit ou plus grand que 1, selon que la libération est égale, inférieure ou supérieure à la perte par hémolyse.

On peut écrire :

$$H = H_0 - pH_0 + apH_0.$$

Connaissant H_0, H et p, on peut calculer a et apH_0 d'après la formule

$$\frac{H}{H_0} = 1 - p(1 + a).$$

Nous avons à plusieurs reprises confirmé la validité de cette formule. Nous avons estimé avec la précision habituelle des mesures de radioactivité, l'hémolyse des hématies par jour. Les variations d'hématocrite ne sont appréciables généralement qu'au bout de quelques jours. Pour cette raison, pratiquement, nous n'avons mesuré la libération médullaire que sur des périodes de 7 ou de 14 jours. La valeur de la libération médullaire par jour n'est qu'une valeur moyenne qui ne rend pas compte des petites variations quotidiennes. Grâce à cette méthode nous avons pu étudier le mécanisme de l'anémie de sept malades chez lesquels il était difficile, par les examens hématologiques classiques, de faire la part des

troubles hémolytiques et hématopoïétiques. Cette méthode permet aussi de suivre l'influence du traitement. Chez deux malades traités par la cortisone, nous avons observé une augmentation importante mais passagère du facteur de libération médullaire et une très nette diminution de l'hémolyse. Nous espérons, en utilisant parallèlement le fer et le chrome radioactifs, pouvoir étudier les modalités de régénération et de libération médullaires des hématies ainsi que les variations de l'hémolyse, sous l'influence de certains traitements.

Cette méthode de mesure de l'hémolyse et de la libération médullaire n'est valable qu'en l'absence d'hémorragies ou de changement de masse sanguine circulante.

(1) S. J. Gray et K. Sterling, *J. Clin. Invest.*, 29, 1950, p. 1604.

(2) Solution de Wurmser : acide citrique, 3 g; soude, 1 g; H_2O, 100 cm^3; pH 6,5.

(3) Solution A. C. D. : citrate trisodique, 5,5; H_2O, 1,87 g; acide citrique, 0,56 g; glucose anhydre, 3 g; H_2O, 100 cm^3; pH 4,95.

(4) P. L. Mollison, *Blood Transfusion in Medicine*, p. 15.

ZOOLOGIE. — *Sur une Ascidie nouvelle de la Mer Noire,* Ctenicella amesophleba *n. sp. confondue avec la* Ct. appendiculata (*Heller*) 1877. Note de M. **Radu Codreanu** et Mme **Valérie Mack-Fira**, transmise par M. Maurice Caullery.

Il est montré qu'une Molgulide, fréquente dans le limon phaséolinoïde de tout le littoral de la Mer Noire et assimilée jusqu'à présent à *Ctenicella appendiculata* (Hell.) 1877 de la Méditerranée occidentale, est en fait une espèce nouvelle, décrite ici sous le nom de *Ct. amesophleba* n. sp. De par sa branchie dépourvue de sinus longitudinaux intermédiaires, celle-ci s'apparente aux Ctenicelles néo-zélandaises.

L'un de nous rapporta de dragages effectués le 11-12 août 1949, au Sud de la Station Zoologique d'Agigea, sur la côte roumaine de la Mer Noire, dans le limon coquillier, à une profondeur de 37-55 m, une quarantaine Molgulides, dont nous avons ultérieurement fait l'étude, complétée par l'observation d'exemplaires dragués en 1955. Il s'agit de la même espèce que Zernov (1), Redikorzev (2), Zenkevitch (3) et Nikitine (4) ont signalée en divers points du littoral russe et turc de la Mer Noire, sur fonds de 20-120 m, dans le limon mytiloïde et phaséolinoïde. C'est Redikorzev qui la décrivit, en l'attribuant à *Ctenicella appendiculata* (Hell.) 1877. Mais, d'après nos matériaux, la Ctenicelle pontique s'écarte nettement de *Ct. appendiculata* de la Méditerranée, par plusieurs caractères, que Redikorzev lui-même avait vus sans en saisir la portée, et dont le principal est l'*absence des sinus longitudinaux intermédiaires* dans les intervalles des plis branchiaux internes. Cette conformation n'était jusqu'à

présent connue que dans un groupe de trois Ctenicelles néo-zélandaises, à l'exclusion de toutes les autres espèces du genre. Or, l'ayant retrouvée chez la forme pontique, il nous semble justifié d'en faire une espèce nouvelle, que nous appelons pour cette raison, *Ct. amesophleba* n. sp., dont voici une brève description.

Corps ellipsoïde ou globuleux, brun grisâtre, jusqu'à 20 mm *de long,* 15 mm *de haut et de large. Tunique ferme, translucide, couverte de villosités incrustées de limon et de coquillages. Siphons externes plus ou moins apparents, formant deux mamelons tronconiques divergents, de* 3 mm *de hauteur maximum. Siphon buccal cannelé, à l'orifice découpé en six lèvres, bordées intérieurement de fines dentelures, qui s'observent également sur les quatre lèvres du siphon cloacal.*

Après enlèvement de la tunique, les siphons internes, écartés entre eux de plus de 1/3 de la longueur totale, présentent une musculature circulaire et radiaire, s'étendant autour de leurs bases. Siphon buccal tubulaire, rapproché du bord antérieur du corps; siphon cloacal rabaissé, conique, élargi, ayant une position paramédiane. Manteau transparent, parsemé de petites papilles et montrant sur le côté gauche, l'anse intestinale, dont le trajet coudé est à peu près parallèle aux bords postérieur et ventral de l'animal. Les deux branches de l'intestin, ayant la bouche œsophagienne et l'anus contigus, situés en dessous et au dehors du siphon cloacal, descendent et s'écartent graduellement entre elles jusqu'au sommet élargi de l'anse, qui dépasse antérieurement la projection ventrale du siphon buccal. Foie développé surtout du côté postérieur de la poche stomacale et jaune orangé sur le vivant. Anus évasé en entonnoir, au bord retroussé et lisse.

Au milieu de chaque face latérale, une gonade hermaphrodite, piriforme, obliquement placée, sa pointe avec l'oviducte étant dirigée vers le siphon cloacal. Ovaire jaunâtre transparent, superposé dans sa moitié basale au testicule en fer à cheval, d'un blanc compact; spermiducte émergeant de la grande branche testiculaire et finissant derrière l'oviducte, du côté interne. Gonade gauche touchant le milieu de la partie horizontale récurrente de l'intestin; gonade droite formant un angle aigu avec le rein, gros cylindre membraneux, faiblement arqué et atténué aux bouts.

La branchie incisée montre, sous le diaphragme du siphon buccal, une couronne de 16-20 tentacules flexueux, inégaux, portant bilatéralement des rameaux simples, irréguliers, souvent claviformes. Ouverture de l'organe vibratile en S inversé, penché vers la droite, dans l'angle des arcs péricoronaux. Glande épineurale transverse par rapport au ganglion et s'élargissant à droite de celui-ci, qu'elle égale en longueur. Raphé dorsal ondulé vers la gauche, ayant son bord libre découpé en nombreuses papilles coniques.

Paroi branchiale interne formant, parallèlement à l'endostyle, sept paires de plis méridiens, inclinés vers le raphé dorsal. Trémas allongés, orientés dans le même sens que les plis et disposés au voisinage de ceux-ci, en rangées parallèles, séparées par des sinus transversaux de premier au quatrième ordre (*fig.* 1). Au niveau des sinus longitudinaux, *localisés à la partie supérieure des plis*, les trémas de chaque rangée s'enfoncent dans un infundibulum, où ils s'incurvent en une double spirale, étant subdivisés par un sinus transverse parastigmatite médian de cinquième ordre. Entre deux sinus transverses de premier et deuxième ordre, il y a deux infundibulums primaires, partagés à la hauteur des sinus longitudinaux, en quatre sommets cupuliformes secondaires, larges et bas.

Plis méridiens assez étroits, ne renfermant généralement que 6-7 sinus longitudinaux, dont 3-4 sur la face branchiale interne et 2-3, plus minces, sur leur côté réfléchi. Ces der-

niers ne sont jamais suivis, dans les espaces séparant les plis, par des sinus longitudinaux intermédiaires. Autour de l'ouverture œsophagienne, les plis méridiens se terminent par des groupes de digitations pointues, prolongeant les sinus. Les filets d'insertion des plis sont également laciniés.

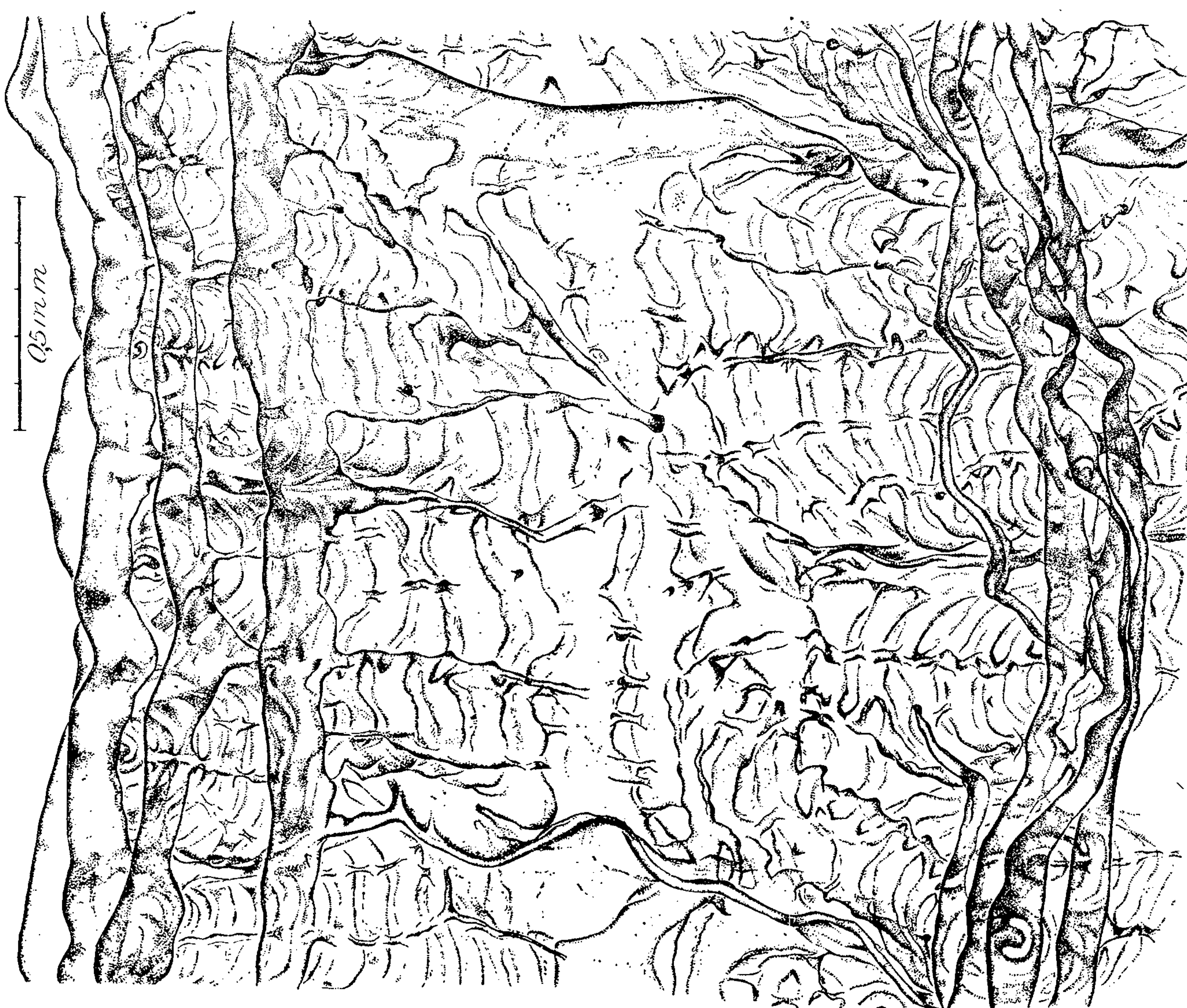


Fig. 1. — *Ct. amesophleba* n. sp., branchie, face interne entre deux plis méridiens (à gauche incliné, à droite en vue polaire) et deux sinus transverses de premier et deuxième ordre, × 54.

A l'égard des Ctenicelles méditerranéennes, *Ct. appendiculata* (Hell.) 1877 de l'Adriatique et *Ct. korotneffi* Drasche 1885, décrite par Lacaze-Duthiers (1877) du Golfe du Lion, l'espèce de la Mer Noire se distingue notamment par la structure de sa branchie.

Quant à l'association de notre Ctenicelle avec *Modiolus phaseolinus*, Lamellibranche de mer froide, devenu fort rare en Méditerranée, mais dominant dans le limon littoral profond de la Mer Noire, elle nous semble représenter, contrairement à Zernov, un lien biocénotique récent. *Ciona intestinalis*, vivant en surface sur toutes les côtes de l'Europe, se trouve uniquement en profondeur dans la Mer Noire, et *Ct. amesophleba* n. sp. aurait pu y accomplir secondairement une descente analogue. Le genre

Ctenicella reste bien indo-pacifique, et la Méditerranée orientale, encore inexplorée, recèle peut-être les proches parents de l'espèce pontique.

(1) *Mém. Acad. Sc. Saint-Pétersbourg*, 32, 1913, p. 127.

(2) *Faune de la Russie. Mus. Zool. Pétrograd (Tuniciers)*, 1, 1916, p. 117; *Trav. Stat. Biol. Karadagh*, 7, 1949, p. 62.

(3) *Faune et productivité biologique des mers*, Leningrad, 2, 1947, p. 322.

(4) *Trav. Stat. Biol. Sébastopol*, 6, 1948, p. 265-268.

BIOCHIMIE. — *Biosynthèse de l'uroporphyrine* I *par les lysats d'hématies humaines normales*. Note de MM. **Pierre Fallot**, **Jean Canivet** et Mlles **Monique Mondet** et **Janine Poidatz**, présentée par M. Robert Courrier.

La présente Note a pour but de montrer que les lysats d'hématies humaines normales sont capables de synthétiser l'uroporphyrine I à partir de l'acide δ-aminolévulique. Cette biosynthèse, mise en évidence dans des conditions anaérobies, semble s'effectuer aux dépens de celle de l'uroporphyrine III, précurseur de l'hème.

Les premières étapes de la biosynthèse des porphyrines ont été élucidées par D. Shemin (1). Le glycocolle se combine au « succinate actif » provenant de l'acide acétique par l'intermédiaire du cycle des acides tricarboxyliques pour donner naissance à l'acide α-amino-β-cétoadipique; celui-ci se transforme par décarboxylation en acide δ-aminolévulique, précurseur du porphobilinogène; la cyclisation de quatre molécules de ce monopyrrole aboutit à la formation d'uroporphyrine. Parmi les quatre isomères possibles de l'uroporphyrine, seuls les pigments appartenant aux séries I et III ont été décelés dans la nature; chez les animaux supérieurs la synthèse de l'uroporphyrine III, précurseur de l'hème est largement prédominante; celle de l'uroporphyrine, habituelle négligeable (1/4 000e), n'est augmentée qu'au cours d'une maladie métabolique : la porphyrie congénitale. Or, dans certaines conditions expérimentales, nous avons pu constater que les lysats d'hématies humaines normales sont capables de synthétiser de notables quantités d'uroporphyrine I. Ces résultats font l'objet de la présente Note.

Les hématies humaines normales sont séparées du plasma par centrifugation. Elles sont ensuite mises en suspension dans du sérum physiologique et centrifugées (600 g pendant 20 mn) pour éliminer dans le surnageant la majeure partie des leucocytes; ces lavages sont répétés à plusieurs reprises et les hématies finalement recueillies. Toutes ces opérations sont menées à la température de 4° C. L'hémolyse est obtenue par congélation suivie de réchauffement et les stromas globulaires éliminés par centrifugation (30 000 g pendant 20 mn).

L'hémolysat est soumis à l'incubation sous atmosphère d'azote, en présence d'antibiotiques ou de « merthiolate », de glutathion et d'acide δ-aminolévulique ([2]). L'emploi de ce substrat s'avère indispensable car les hématies humaines sont incapables d'effectuer sa synthèse à partir de la glycine et de l'acide acétique tout en possédant les systèmes enzymatiques qui permettent la formation du porphobilinogène et des porphyrines ([3]).

Des prélèvements sont effectués à différents intervalles après le début de l'expérience; l'hémolysat est coagulé par l'acide trichloracétique à 10 % qui extrait les produits de la réaction. Les méthodes de dosage de l'acide δ-aminolévulique, du porphobilinogène, des porphyrines ainsi que les résultats des études cinétiques seront publiés ultérieurement. Lorsque la quantité de porphyrines synthétisées demeure stationnaire, généralement après 24 h d'incubation, les pigments sont précipités à pH 4. La chromatographie sur papier du précipité remis en solution et des eaux-mères selon R. E. H. Nicholas et C. Rimington ([4]) révèle la présence d'une porphyrine octocarboxylée. Les pigments sont estérifiés par le méthanol chlorhydrique; les esters, parfois purifiés par chromatographie ([5]) sur alumine, sont cristallisés à partir du chloroforme-méthanol. Nous avons ainsi obtenu à plusieurs reprises en partant de 100 ml d'hémolysat contenant 10 mg d'acide δ-aminolévulique de 200 à 400 μg d'un pigment qui présente tous les caractères de l'uroporphyrine I. Le spectre du méthylester est rigoureusement identique à celui des uroporphyrines I et III; le point de fusion de 295° C est conforme à celui d'un échantillon témoin provenant des urines d'un malade atteint de porphyrie congénitale; la recristallisation simultanée du produit isolé dans nos expériences et du témoin n'entraîne qu'une diminution de 1° C du point de fusion. En chromatographie selon J. E. Falk et A. Benson ([6]) le produit se comporte aussi comme le témoin d'uroporphyrine I; l'un et l'autre contiennent des traces d'uroporphyrine III. La décarboxylation à 180° C en présence d'acide chlorhydrique 0,3 N en tube scellé fournit une substance qui fond à 246° C comme la coproporphyrine I; l'analogie avec cette dernière est confirmée par chromatographie sur papier du méthylester d'après Chu ([7]).

Dans une seconde série d'expériences, nous nous sommes assuré que cette synthèse de l'uroporphyrine I résultait bien d'un processus enzymatique. Nous n'avons pu trouver d'inhibiteur sélectif qui empêchât la transformation du porphobilinogène en porphyrine tout en respectant le passage de l'acide δ-aminolévulique au porphobilinogène, cette dernière voie métabolique étant bloquée par l'acide monoiodoacétique 0,01 M. Pour tourner cette difficulté, nous avons employé comme substrat du porphobilinogène provenant des urines d'un malade atteint de porphyrie aiguë ([8]).

Nous avons ainsi constaté une inhibition totale de la formation

des porphyrines par l'acide monoiodoacétique 0,01 M alors que nous avons isolé du témoin un échantillon d'uroporphyrine I.

Il apparaît donc que dans certaines circonstances l'uroporphyrine I, pigment pathologique, se forme par voie enzymatique à partir de substrats non pathologiques. Il ne semble pas que ce fait ait été signalé dans le règne animal. Chez les végétaux, L. Bogorad ([9]) a décelé par chromatographie l'uroporphyrine I après incubation d'un extrait acétonique de feuilles d'épinard en présence d'acide δ-aminolévulique.

Pour tenter d'interpréter nos résultats, il paraissait logique d'étudier l'influence de l'oxygénation puisque les conditions physiologiques des hématies sont celles de l'aérobiose. En présence d'oxygène la formation de l'uroporphyrine est réduite d'environ 50 %. Nous avons alors émis l'hypothèse que le mécanisme d'isomérisation qui aboutit aux porphyrines des groupes I et III dépendait, au moins partiellement, du degré d'oxygénation du milieu. Cette hypothèse en cours de vérification est étayée par les deux expériences suivantes : en incubant un lysat d'hématies en présence d'acide δ-aminolévulique et de fer 59, nous avons constaté que la radioactivité spécifique du fer obtenu à partir de l'hémine recristallisée était deux fois plus élevée dans les conditions aérobies qu'en l'absence d'oxygène.

En employant comme substrat l'acide δ-aminolévulique marqué à l'azote 15, nous avons trouvé que le taux d'isotope lourd incorporé dans l'hémine recristallisée était de 0,40 % $\pm$ 0,003 d'atomes en excès par rapport à l'abondance isotopique normale après incubation et de 0,24 % $\pm$ 0,003 au cours d'une expérience effectuée sous atmosphère d'azote.

Les valeurs rapportées sont significatives et le calcul montre que le déficit concernant l'incorporation de l'azote 15 dans l'hémine en anaérobiose s'explique par la formation d'une quantité équivalente d'uroporphyrine I effectivement mesurée.

(1) Rapport présenté au III[e] Congrès International de Biochimie, Bruxelles, 1-6 août 1955.

(2) L. Pichat, M. Hucleux et M. Herbert, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(3) R. Schmid et D. Shemin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 506.

(4) *Scand. J. Clin. Lab. Inest.*, 1, 1949, p. 12; *Biochem. J.*, 48, 1951, p. 306.

(5) P. Fallot et J. Canivet, *Rec. Trav. Inst. Nat. Hyg.*, 4, 1950, p. 325.

(6) *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 101.

(7) T. C. Chu, A. A. Sister Green et E. Ju-Hwa Chu, *J. Biol. Chem.*, 190, 1951, p. 643.

(8) Cet échantillon nous a été donné par M. C. Gray.

(9) *Science*, 121, 1955, p. 878.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la fixation du triiodoéthylate de gallamine radio actif au niveau des électroplaques de l'*Électrophorus Électricus. Note de MM. **Carlos Chagas, Eduardo Penna-Franca, Keica Nishie, Charity Crocker** et **Maury Miranda**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Du triiodoéthylate de gallamine radioactif forme au niveau des électroplaques un complexe non dialysable avec des macromolécules de nature vraisemblablement protéinique. Ce complexe peut être dissocié par action prolongée de NaCl 0,18 M ou d'agents dénaturants des protéines; il libère alors une substance dont les propriétés biologiques et chromatographiques sont celles du triiodoéthylate de gallamine.

Dans des travaux antérieurs [*cf.* Chagas, Bovet et Sollero (1)] il a été montré que la *d*-tubocurarine et le triiodoéthylate de gallamine (2 559 F) inhibent la décharge électrique de l'*Électrophorus Électricus*; pour des doses convenables, cette action paralysante est très prolongée (jusqu'à 96 h) et beaucoup plus durable que la déconnexion neuromusculaire provoquée dans les mêmes conditions expérimentales (6 à 8 h).

La longue durée de la curarisation électrique et la possibilité de la dissocier, dans le temps, de la curarisation musculaire, nous ont incités à rechercher le mode de fixation du 2 559 F au niveau des cellules des électroplaques. Dans ce but, nous avons recouru à du 2 559 F radioactif préparé à l'Institut Pasteur de Paris grâce au Professeur J. Tréfouël par MM. Aubert et Milhaud; ce 2 559 F comporte un atome de carbone 14 au niveau de l'un des groupes éthylés fixés sur l'azote quaternaire : ses propriétés pharmacologiques et ses caractéristiques chomatographiques ont été vérifiées : sa radioactivité spécifique est de l'ordre de 0,5 μC/mg.

D'une façon générale, on administrait une dose unique élevée, de 2559 F radioactif ou d'un mélange de ce produit avec du 2 559 F normal. 3 à 10 h plus tard, on perfusait l'animal par voie intracardiaque avec une solution de Ringer-Poisson (2) jusqu'à ce que la radioactivité du liquide de perfusion au sortir de la préparation atteigne une valeur minimale stable; dans ces conditions l'inhibition de la décharge électrique persistait mais la transmission neuromusculaire était rapidement restaurée, et l'on peut penser que le 2 559 F, non fixé par les électroplaques, était éliminé. L'organe électrique était ensuite excisé et homogénéisé avec un « Waring Blendor ».

Les opérations réalisées avec l'homogénat sont schématisées dans le tableau I.

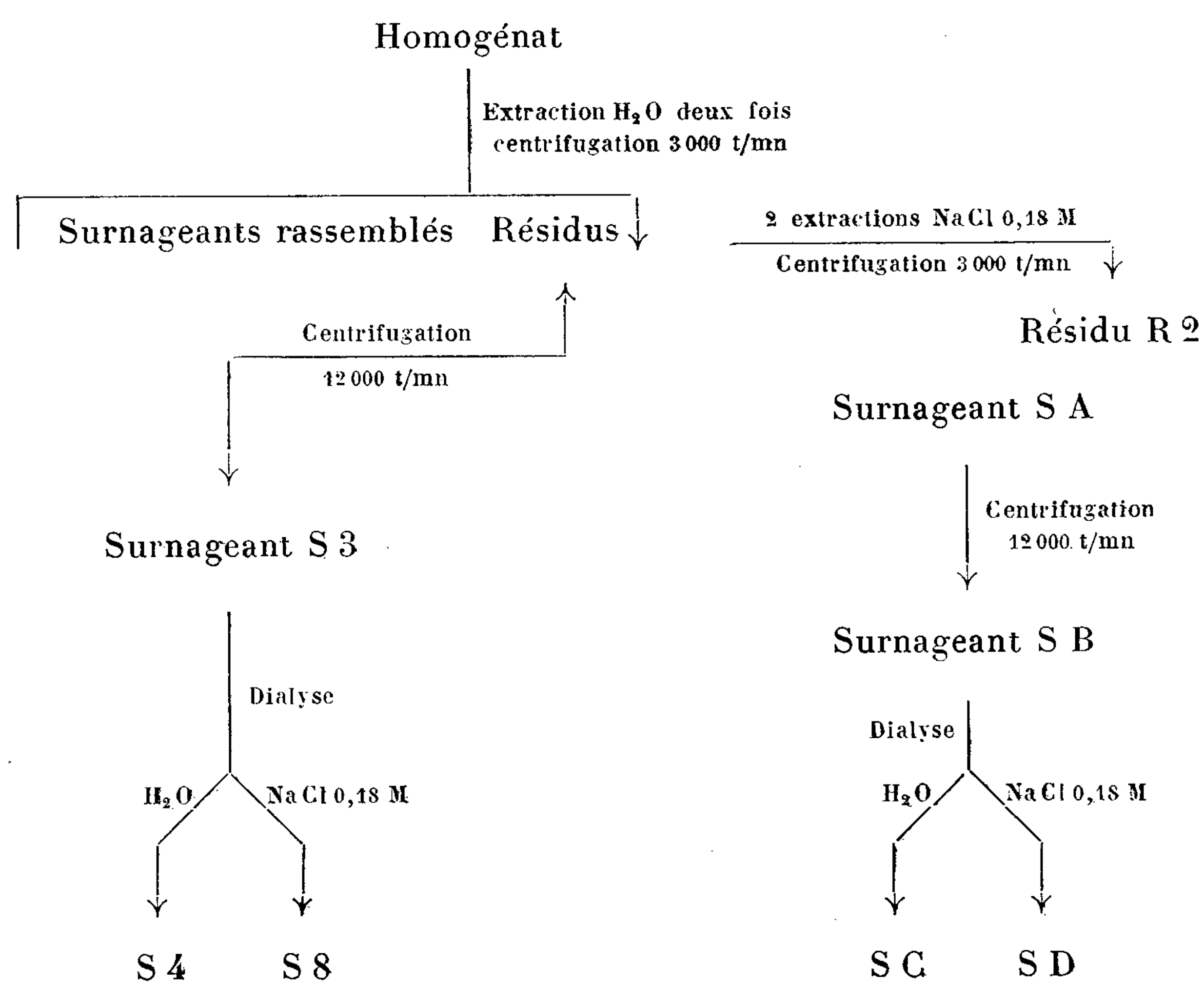
En bref elles consistent :

a. en deux extractions par de l'eau distillée fournissant une solution radioactive S 3 ;

b. en deux extractions des résidus par du chlorure de sodium 0,18 M fournissant une autre solution radioactive SB ;

c. en des dialyses de S 3 et SB contre de l'eau distillée ou du chlorure de sodium 0,18 M. On a aussi extrait à l'éther la solution radioactive S 4.

TABLEAU I.



Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II.

TABLEAU II.

Expérience.	Dose. (mg/kg).	Temps curaris. en H.	Radioactivité spécifique (*) (C^{14}). S_1.	S_3.	S_4.	S_8.	S_A.	R_2.	S_B.	S_C.	S_D.	FA(**)
N° 4.....	15	3	64	–	109	–	61	10	–	–	15	–
5.....	15	3	58	61	109	3	35	4	45	52	2	–
6.....	15	10	–	124	186	9	–	14	105	153	15	174
7.....	40 (15 mg/kg C^{14})	8 1/2	–	106	145	–	–	–	72	–	–	156
9.....	50 (15 mg/kg C^{14})	9	–	200	281	–	–	–	–	–	–	302
19.....	40 (15 mg/kg C^{14})	6	–	97	170	–	70	–	–	–	–	142

(*) Radioactivité par gramme de poids sec.

(**) FA : phase aqueuse après extraction à l'éther.

On y constate essentiellement les faits suivants :

1. Les solutions S 4 et SC ont des radioactivités spécifiques supérieures, respectivement, à celles des solutions S 3 et SB; le ou les matériels radioactifs des extraits aqueux ou salins ne diffusent donc pas lorsque la dialyse est effectuée avec de l'eau distillée; l'accroissement de la radioactivité spécifique est vraisemblablement lié à la diffusion des substances non radioactives. (L'interférence de ce phénomène peut masquer la diffusion de matériel radioactif, mais il reste que les extraits aqueux et salins renferment des quantités importantes de corps radioactifs non diffusibles).

2. Par contre, les radioactivités des solutions S 8 et SD sont très faibles : le ou les matériels des extraits aqueux ou salins sont donc dialysables lorsque la dialyse est effectuée avec du chlorure de sodium 0,18 M. 3.

Après extraction par l'éther (à basse température) de la solution S 4, la radioactivité spécifique qui se retrouve intégralement ou presque dans la phase aqueuse. Le matériel radioactif non dialysable n'est donc pas ou peu soluble dans l'éther.

Des essais biologiques ont en outre montré que le matériel radioactif non dialysable (S 3, S 4, FA) n'a pas, contrairement au 2 559 F, la propriété d'antagoniser la contracture acétylcholinique du rectus de grenouille; par contre, la substance radioactive qui a diffusé dans du NaCl 0,18 M, possède cette propriété et présente en outre les caractéristiques chromatographiques du 2 559 F. On peut aussi libérer une substance biologiquement active de S 3, S 4 ou FA, en traitant ces solutions avec des agents dénaturant les protéines (acide trichloracétique, sulfate d'ammonium ou acétone).

Ces observations plaident en faveur de la formation de complexes entre le 2 559 F et des macromolécules, de nature vraisemblablement protéinique. Une partie de ces complexes peut être mise aisément en solution avec de l'eau distillée (ou plus exactement avec le liquide résultant du mélange d'eau distillée avec le milieu cellulaire); l'autre partie n'est solubilisée qu'au moyen d'une solution saline relativement concentrée (Na Cl 0,18 M). Ces complexes peuvent être dissociés et restituer du 2 559 F biologiquement actif par une dialyse de 48 h avec une solution de chlorure de sodium 0,18 M; ou bien par précipitation et dénaturation des protéines. La dissociation par le chlorure de sodium 0,18 M indique que des liaisons électrostatiques peuvent être impliquées dans la constitution des complexes.

Les substances protéiniques fixant le curare sont encore inconnues. Des essais préliminaires d'ultracentrifugation réalisés avec la solution aqueuse FA ont mis en évidence une composante principale sédimentant à 54 000 t. p. m. Deux essais supplémentaires ont montré que la purification du matériel radioactif non dialysable s'accompagnait d'un accroissement du pouvoir anticholinestérasique : ces essais sont néanmoins insuffisants pour établir que c'est au

niveau des molécules de cholinestérase, qui fonctionneraient ici également comme « récepteurs » [*cf.* Riker ([3])], que s'est fixé le 2559 F.

(*) Séance du 23 mai 1956.

([1]) C. CHAGAS, D. BOVET et L. SOLLERO, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1997.

([2]) A. B. HARGREAVES et M. DA FROTA MOREIRA, *Anais da Acad. Bras. Ciencias*, n° 4, 21, 1949, p. 311.

([3]) *Pharmacol. Rev.*, 5, 1953, p. 1.

MICROBIOLOGIE. — *Sur les propriétés antizymiques des sérums de lapin anticheval et antibovin.* Note de MM. **Rémy Richou**, **Raoul Kourilsky** et Mme **Henriette Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dans des Communications antérieures ([1]) nous avons rapporté les résultats de nos recherches sur les propriétés antizymiques des sérums humains et animaux vis-à-vis de la gélatinolysine élaborée par certains germes.

Au cours de nouveaux essais, nous avons étudié les propriétés antizymiques des sérums de lapin anticheval et antibovin.

Trois lapins reçoivent, en 24 jours, 11 injections sous-cutanées de chacune 0,25 cm^3 et cinq injections de chacune 0,50 cm^3 de sérum de cheval dilué au 1/2.

Trois autres lapins reçoivent, dans les mêmes conditions, du sérum de bovin.

Tous les lapins sont saignés, à quatre reprises, avant la première injection de sérum, 24 h après la 8e, 3 jours après la 13e et 4 jours après la 16e injection.

Le pouvoir antizymique des divers sérums de lapin et des sérums de bovin et de cheval est recherché vis-à-vis de la gélatinolysine présente dans les filtrats de culture de *B. subtilis*, de *Proteus* et de *P. æruginosa*.

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats obtenus.

Les injections répétées de sérum de cheval ou de sérum de bovin *n'entraînent pas, chez les lapins, de diminution du pouvoir antigélatinolytique de leurs sérums* vis-à-vis de la gélatinolysine présente dans les filtrats de culture de *Proteus*, de *Bacillus subtilis* et de *P. æruginosa*. Dans l'ensemble, on constate même une augmentation de ce pouvoir au fur et à mesure des injections de sérum de cheval ou de sérum de bovin, augmentation qui ne saurait être attribuée au pouvoir antigélatinolytique propre des sérums injectés, chaque lapin n'ayant reçu qu'une quantité de sérum de cheval ou de bovin pratiquement négligeable, si l'on tient compte de la masse sanguine du lapin.

([1]) *Voir* R. RICHOU et R. KOURILSKY, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 140; 19, 1955, p. 361.

Sérums utilisés.		Quantité de sérum (cm^3) capable de neutraliser cinq unités gélatinolytiques dans les filtrats de *Proteus* n° 1.	*Proteus* n° 2.	*B. subtilis* n° 1.	*B. subtilis* n° 2.	*P. æruginosa* n° 1.
Sérum cheval		+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/5 000 —1/3 000	+1/5 000 —1/3 000	+1/3 000 —1/1 000
« bovin		+1/ 800 —1/ 500	+1/1 000 —1/ 800	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/1 000 —1/ 800
Sérum lapin anticheval nos 50-51-65	1re saignée	+1/ 800 —1/ 500	+1/ 500 —1/ 300	+1/ 500 —1/ 300	+1/ 500 —1/ 300	+1/ 500 —1/ 300
	2e »	+1/ 800 —1/ 500	+1/1 000 —1/ 800	1/1 000	+1/1 000 —1/ 800	+1/ 100 —1/ 50
	3e »	+1/ 500 —1/ 300	+1/3 000 —1/1 000	+1/ 800 —1/ 500	+1/1 000 —1/ 800	+1/ 100 —1/ 50
	4e »	+1/1 000 —1/ 800	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/8 000 —1/5 000	+1/ 300 —1/ 100
Sérum lapin anticheval nos 54-55-65	1re saignée	+1/ 800 —1/ 500	+1/1 000 —1/ 800	+1/1 000 —1/ 800	1/1 000	+1/ 500 —1/ 300
	2e »	+1/ 800 —1/ 500	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/ 100 —1/ 50
	3e »	+1/ 800 —1/ 500	+1/3 000 —1/1 000	+1/5 000 —1/3 000	+1/1 000 —1/ 800	+1/ 300 —1/ 100
	4e »	+1/ 800 —1/ 500	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	1/3 000	+1/ 300 —1/ 100
Sérum lapin antibovin nos 46-47-65	1re saignée	+1/ 800 —1/ 500	+1/ 800 —1/ 500	+1/ 800 —1/ 500	+1/ 800 —1/ 500	1/300
	2e »	+1/ 800 —1/ 500	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/ 100 —1/ 50
	3e »	+1/ 800 —1/ 500	+1/1 000 —1/ 800	1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/ 300 —1/ 100
	4e »	1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	—1/5 000 —1/3 000	1/8 000	+1/ 500 —1/ 300
Sérum lapin antibovin nos 48-49-65	1re saignée	1/ 800	+1/1 000 —1/ 800	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/ 50 —1/ 30
	2e »	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/ 500 —1/ 300
	3e »	+1/1 000 —1/ 800	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/5 000 —1/3 000	+1/ 300 —1/ 100
	4e »	+1/ 800 —1/ 500	+1/3 000 —1/1 000	+1/3 000 —1/1 000	+1/5 000 —1/3 000	+1/ 500 —1/ 300

CANCÉROLOGIE. — *Tumeur métastasiante consécutive à une lésion du système nerveux sympathique*. Note de MM. **Roger Coujard** et **Jean Chevreau**, présentée par M. Christian Champy.

Parmi les tumeurs consécutives à des lésions du système neurovégétatif observées chez les cobayes, la première dont nous ayons pu suivre l'évolution s'est révélée être un ostéochondrosarcome qui a donné des métastases pulmonaires; cela souligne le rôle du système sympathique dans l'équilibre des tissus, la rupture de cet équilibre suffisant à produire des tumeurs bénignes et malignes.

Nous avons précédemment montré que des lésions expérimentales du système nerveux sympathique provoquent des troubles de la régulation de croissance tissulaire.

On peut en effet observer, avec une certaine fréquence, le développement de tumeurs bénignes diverses résultant de ce déséquilibre; ce sont le plus souvent des adénomes qui sont en fait des découvertes d'autopsies.

Nous avons pu suivre la formation et la croissance d'une tumeur d'un membre. Cette tumeur appréciable déjà extérieurement par son volume, a été suivie pendant huit mois chez un cobaye qui avait subi une lésion du diencéphale. Nous avons ici même rapporté les résultats radiologiques fournis par des examens échelonnés dans le temps. On a pu suivre ainsi les modifications squelettiques et surtout une ostéogénèse apparue dans la pelote palmaire de la patte antérieure gauche. La radiographie rendait compte aussi de l'existence de zones calcifiées subsistant, en îlots dans les os du squelette au milieu de zones décalcifiées. Les contours osseux devenaient progressivement flous.

L'animal est resté en observation jusqu'au moment où nous avons jugé bon de le sacrifier étant donné l'aggravation subite de son état général, un an après l'apparition de la tumeur née elle-même onze mois après la lésion nerveuse.

L'examen histologique des divers organes est fort intéressant; on retrouve en effet les lésions diverses qui surviennent après atteinte du diencéphale, ce qui est la signature de cette atteinte.

L'étude histologique de la tumeur montre :

1° Une formation de divers nodules cartilagineux s'ossifiant par le centre; on suit fort bien l'évolution du tissu conjonctif en cartilage;

2° La formation de travées osseuses irrégulières;

3° Un aspect sarcoïde du tissu conjonctif;

4° Au niveau des travées osseuses un tissu myéloïde, parfois envahi par un tissu sarcoïde de type fibrosarcome.

L'apparence histologique de la tumeur avec nombreux vaisseaux néoformés est celle d'un ostéo-chondrosarcome.

Métastases. — L'étude du poumon de cet animal permet de reconnaître

la présence dans la paroi des alvéoles, d'îlots de cartilage ou d'os dans des zones éloignées de toute bronche.

Le cartilage plutôt fibreux de ces îlots est absolument différent du cartilage bronchique et rappelle absolument celui de la tumeur initiale.

C'est la première tumeur avec métastases que nous ayions rencontrée dans nos séries expérimentales. Nous avons cependant déjà trouvé des tumeurs d'aspect suspect (cystadénome pancréatique, par exemple), mais il s'agissait de trouvailles d'autopsie, et ces tumeurs n'ont pu évoluer au maximum de leurs possibilités.

La tumeur d'un membre contrôlable à tout moment a rendu possible l'attente de cette évolution.

Malgré leur aspect parfois suspect, nous avons classé les tumeurs décrites précédemment dans la catégorie de tumeurs bénignes, puisque seule l'existence de métastases permet de se prononcer en toute certitude sur la malignité d'une tumeur. Beaucoup d'auteurs ont déjà produit des tumeurs malignes en grand nombre par des procédés divers, par action hormonale, par action de substances cancérigènes, ou bien sous l'effet d'agents parasites.

Ces divers moyens modifient incontestablement l'équilibre tissulaire et les spécialistes paraissent d'accord au moins sur ce point.

Mais l'équilibre des tissus est aussi profondément perturbé par les lésions sympathiques qui affectent leur régulation et leur croissance au point de favoriser fréquemment la formation de tumeurs bénignes.

Cette tumeur bien que jusqu'ici unique prend donc une certaine importance parce qu'elle montre que le seul déséquilibre de la croissance des tissus (dont nous avons donné de nombreux exemples), créé par une lésion du système sympathique peut évoluer jusqu'à la malignité, c'est-à-dire jusqu'à la libération du phénomène de croissance de toute influence régulatrice de l'organisme. Elle est particulièrement significative chez le Cobaye qui ne fait pas spontanément de tumeurs, ce qui élimine l'idée de coïncidence, de hasard.

De plus, le temps assez long qui a été nécessaire pour la transformation, fait penser que des tumeurs d'autres organes d'allure histologique assez suspecte et que nous avions considérées comme bénignes auraient bien pu avoir une évolution semblable si on leur avait laissé le temps nécessaire pour évoluer.

Nombreux sont en effet les cas signalés en pathologie de tumeurs bénignes se transformant à la longue en cancers.

A 14 h 05 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m. L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1956.

Colloques nationaux du Centre national de la recherche scientifique. *La chimie des hautes températures*. Paris, 11-12-13 mai 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Les métamorphoses des batraciens, par Paul C. J. Roth, in *Les heures scientifiques*. Paris, Dunod, 1955; 1 vol. 24 cm.

École normale supérieure. Séminaire Henri Cartan. Troisième année 1950/1951. *Cohomologie des groupes, suite spectrale, faisceaux*. 2e édition multigraphiée, revue et corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1955; 1 fasc. 27 cm.

Einstein y la energia nuclear, par G. E. Villar, in *Revista de ingenieria*, 1955, no 70. Montevideo, Instituto de tecnologia y quimica de la Facultad de ingenieria y agrimensura, 1955; 1 fasc. 28 cm.

University of Liège. Astrophysical Institute. *Atlas of representative cometary spectra*, by P. Swings and L. Haser. Louvain, s. d.; 1 vol. 44 cm × 50 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Gouvernement chérifien. Direction de l'agriculture et des forêts. Division de l'agriculture et de l'élevage. *Les légumineuses fourragères au Maroc*, par André Foury. Préface par Georges Grillot. Rabat, Service de la recherche agronomique, 1954; 1 vol. 25 cm.

Conférence cartographique régionale des Nations Unies pour l'Asie et l'Extrême-Orient, 15-25 février 1955, Mussoorie (Inde). Vol. I. *Rapport de la conférence*. New York, Nations Unies, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Mémorial des sciences mathématiques. Fasc. CXXXIII. *Intégration des équations différentielles ordinaires par la méthode de Drach*, par Georges Heilbronn. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25 cm.

La théorie harmonique. T. II. *Biologie*, par André Lamouche. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 vol. 24 cm.

Variation and genetic relationships in the Whitlavia and Gymnobythus Phacelias, by George Willson Gillett, in *University of California publications in Botany*. Vol. XXVIII, no 2. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1955; 1 fasc. 26 cm.

La régulation des processus métaboliques dans l'organisme, par Théophile Cahn. Paris, Presses universitaires de France, 1956; 1 vol. 25 cm.

Actualités scientifiques et industrielles. 1237. *Electrochemical affinity. Studies in electrochemical. Thermodynamics and kinetics*, by Pierre Van Rysselberghe. Paris, Hermann et Cie, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Étude chimique des tourbes du Québec, par J. Risi, C. E. Brunette et H. Girard. Québec, Ministère des Mines, 1955; 1 fasc. 27,5 cm.

Acta physiologica scandinavica. Vol. XXXVI, suppl. 124. *Anatomical and physiological studies of knee joint innervation in the cat*, by Sten Skoglund. Uppsala, 1956; 1 vol. 23 cm.

Larval development of the polychæte families spionidæ sars, disomidæ Mesnil, and pœcilochætidæ N. fam. in the Gullmar fjord (Sweden), by LENNART HANNERZ. Reprinted from *Zoologiska bidrag fråm Uppsala*. Band 31. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

Académie royale des sciences coloniales. Classe des sciences techniques. *Mémoires*. T. I, Fasc. 5 et dernier. *Le rayonnement sur des plans verticaux à Stanleyville* (Congo belge) par M. DE COSTER, W. SCHUEPP. Bruxelles, 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

Allevamento del Baeo da seta con il metodo giapponese modificato, par P. L. LOMBARDI. Estratto della Revista *Agrigoltura delle Venezie*, 1956. Venezia, Fantoni; 1 fasc. 24 cm.

Casi teratologici dell' armatura genitale Maschile (*Andropigio*) *di* Bombyx mori L., par BARTHOLOMEO DI ROSA. Estratto dagli *Annali della Sperimentazione Agraria*, nuova serie. Roma, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Über die Versuche ein logisch finites Weltbild aufzubauen, von PAUL KUSTAANHEIMO, in *Actes du Congrès international de l'Union internationale de philosophie des sciences, Zurich*, 1954; 1 fasc. 23 cm.

Societás scientiarum Fennica, Commentationes physico-mathematicæ, XVII, II. *Some remarks on the general relativity theory of Birkhoff*, by PAUL KUSTAANHEIMO; 1 fasc. 24 cm.

Id. XVII q. — *On the equivalence of some calculi of transformable quantities*, by PAUL KUSTAANHEIMO. København, Ejnar Munksgaards Forlag; Helsingfors, Academic Bookstore and Nordiska Antikvariska bokhandeln, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Astronomisch-optisches forschungs. Institut der Universität Turku, von Y. VÄRSÄLÄ, in *Astronomia-optika societo*, n° 1. Turku, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Annales academiæ scientiarum fennicæ. Series A. I. *Mathematica-Physica*. 201. *Die isomorphie eines elementargeometrischen und eines Galois-gitterpunktemodells*, von G. JÄRNEFELT und BERTIL QVIST. Helsinki, Suomalainen Tiedeakatemia, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Annales universitatis Turkuensis. Series A. *Osa*. Tom XIX. *Recherches portant sur des télescopes pourvus d'une lame correctrice*, par L. OTERMA. Helsinki, 1955; 1 fasc. 23 cm,

Connaissance de l'Électronique, par RAYMOND CASTAING, PIERRE DAVID, YVON DELBORD. JEAN DEVAUX, PIERRE GRIVET, MAURICE JEAN, MARCEL LAVÉRAN, JACQUES PAULLIN, ÉLIE ROUBINE, MARIO SOLLIMA, ALEXANDRE ARNOUX, LOUIS DE BROGLIE et JEAN ROSTAND. Paris, Éditions du Tambourinaire, 1955; 1 vol. 26 cm.

Geological survey Department Tanganyika. *Minerals and Industry in Tanganyika*, by C. B. BISSET. London, her Majesty's Stationery office, 1955; 1 fasc. 25,5 cm.

Nieuwe Verhandelingen, van het bataafsch genootschap der prœfondervindelijke wijsbegeerte te Rotterdam; Derde Reeks. *De Deltaplannen*, par IR A. G. MARIS. Rotterdam, Gedrukt door d. van Sijn et Zonen, 1955; 1 fasc. 29 cm.

Lectures sur N. I. Pirogov. Moscou, 1956; 1 fasc. 20 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S., *Geokimia*. T. I. Moscou, 1956; 1 fasc. 25,5 cm.

Id., *Biofysica*. T. I. Moscou, 1956; 1 fasc. 26 cm.

Documents sur les crimes et attentats commis en Algérie par les terroristes. Alger, Société d'éditions et de régie publicitaire, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Comité international des Poids et Mesures. *Procès-verbaux des Séances*. Deuxième série. T. XXIV. Session de 1954 et Sessions des Comités consultatifs (1953-1954). Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 22 cm (présenté par M. A. Danjon).

Ministère de l'agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique. Spermatophytes*. Vol. II. Fasc. 2, par ANDRÉ LAWALRÉE. Bruxelles, 1956; 1 vol. 25 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A. N° 211 : *Glandes endocrines et phonation. L'endocrinophoniatrie*, par J. H. Amado. N° 213 : *La science et la paix*, par Paul Montel. N° 214 : *La détection des particules nucléaires par compteurs et scintillateurs*, par Daniel Blanc. N° 219 : *Cinéma et recherche*, par Jean Painlevé. Paris; 4 fasc. 18,5 cm.

L'historique de la création du centre d'études et de recherches scientifiques de Biarritz, Sa genèse de 1923 *à* 1934, par André Giret. Bayonne, 1955; 1 fasc. 27 cm.

Recherches sur la préparation par électrolyse ignée du germanium et de quelques-uns de ses alliages binaires avec les métaux de transition, par Marie-Jeanne Barbier-Andrieux. *Thèse*. Paris, Masson, 1955; 1 fasc. 22,5 cm.

La nature au Maroc. I. *Flore des végétaux ligneux de la Mamora*, par A. Métro et Charles Sauvage. Rabat, Station de recherches forestières, 1955 ; 1 vol. 19 cm.

Les cahiers de l'I. F. A. L. I. *Un nouveau volcan mexicain : le Paricutin*, par Ezequiel Ordõnez. III. *Notes sur les parasites animaux du Haut-Apure* (*Venezuela*) suivies de *Cinq chéloniens et deux sauriens de la même région*, par Raymond Fiasson. Mexico, Institut français d'Amérique latine, 1945 ; 2 fasc. 23 cm.

Essai de reforestation de la Pampa vénézuélienne, par Raymond Fiasson. Extrait de *R. I. B. A.*, 1952; 1 fasc. 24 cm.

Union internationale de physique pure et appliquée. *Symboles et Unités*, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

France-Amérique magazine. N°s 1-3, 1956. Paris, Institut des études américaines du Comité France-Amérique; 1 fasc. 31 cm.

Observatoire de Paris. Section d'Astrophysique à Meudon. *Cartes synoptiques de la chromosphère solaire et catalogue des filaments de la couche supérieure*. Vol. I. Fasc. X. *Relevés et statistiques de complément relatifs aux années* 1931 *à* 1944. Vol. II. Fasc. I. *Années* 1945-1946-1947. Paris, 1956, 2 fasc. 32 cm (présentés par M. A. Danjon).

Mémoires de la Société royale des sciences de Liège. Volume hors série, n° 1, 1956. *Le spectre solaire de* 2,8 *à* 23,7 *microns*. Première partie : *Atlas photométrique*, par M. Migeotte, L. Neveu et J. Swensson. Liège, Université, 1956; 1 fasc. 32 cm × 58 cm (présenté par M. A. Danjon).

Académie. des Sciences de l'U. R. S. S., *Journal néorganitcheskoi Kimii*. T. I. Fasc. I. Moscou, 1956; 1 vol. 26 cm.

Id. *Journal nautchnoï i prikladnoï fotografii i kinematografii*. T. I. Moscou, 1956 ; 1 vol. 26 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JUIN 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès survenu le 4 juin 1956, à Paris, de M. **Auguste Chevalier**, Membre de la Section de Botanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera lue, en l'une des prochaines séances, par M. **Roger Heim**.

M. **Paul Montel** signale à l'Académie la présence de M. **Francesco Tricomi**, Membre de l'Accademia nazionale dei Lincei, professeur à l'Université de Turin, M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur M. André Mayer,

par M. **Maurice Lemoigne**.

Né à Paris le 9 novembre 1875, **André Mayer** est Docteur en Médecine et licencié ès sciences en 1900. Il a été l'élève de Dastre et de Lapicque.

Presque toute sa carrière scientifique s'est déroulée au Collège de France. Après la guerre de 1914-1918, il est nommé professeur de Physiologie à la Faculté de Médecine de Strasbourg et revient à Paris en 1922, comme professeur au Collège de France.

Cette longue carrière scientifique a été brutalement interrompue à deux reprises, mais nous verrons que ces deux périodes où André Mayer a dû abandonner ses recherches personnelles furent pour lui des périodes d'intense activité.

*
* *

L'œuvre scientifique d'André Mayer est vaste. Elle a été surtout consacrée à la structure du protoplasme, aux équilibres physicochimiques des cellules et des organismes et aux mécanismes qui règlent ces équilibres.

Après des travaux sur la viscosité des liquides de l'organisme, il aborde l'étude de la nature colloïdale du protoplasme, des complexes colloïdaux des « albuminoïdes » et « des albuminoïdes et des lipoïdes ». Les mots ont changé, mais la réalité des faits observés subsiste. Dès que l'ultramicroscope est inventé, il l'emploie pour suivre la structure microscopique du protoplasme et des liquides de l'organisme.

Les nombreux travaux qu'il a publiés sur ces questions ont apporté une importante contribution à la connaissance du rôle des colloïdes en biologie. Il en a été de même pour ses recherches de cytologie et de chimie sur la nature des mitochondries.

*
* *

Ses premières recherches sur les équilibres physicochimiques se rapportent à la pression osmotique des liquides de l'organisme. Il montre combien il est difficile de la faire varier et combien sont dangereuses les faibles variations que l'on peut provoquer expérimentalement. Ces faits lui permettent d'ébaucher une étude de la soif qui est la première étude de psychophysiologie.

Mais ils lui permettent aussi d'envisager le mécanisme de la sécrétion urinaire. A cette époque, 1904, les physiologistes comprenant l'importance des phénomènes physico-chimiques, avaient tendance à se contenter d'explications schématiques simplistes. Il en était ainsi pour la sécrétion urinaire. André Mayer montre que les reins fonctionnent par un mécanisme plus complexe et que la filtration, la dialyse et l'osmose n'interviennent pas seuls. Les cellules du rein exécutent un *travail réel au sens physique du mot*. Le rein fonctionne comme une glande. C'était là une notion importante que les travaux ultérieurs des physiologistes ont confirmée et qui s'apparente au « transport actif » qu'étudient les physicochimistes modernes dans certains phénomènes de perméabilité.

Un autre équilibre étudié par André Mayer est celui des « lipoïdes ». Il montre que ces substances existent dans toutes les cellules mais en proportion toujours la même pour une espèce cellulaire donnée : c'est la *constante lypocytique*. Pensant que le protoplasme est un équilibre physicochimique, il suppose que la teneur en eau dépend de la teneur des autres constituants et surtout du rapport de ces teneurs. Les lipoïdes agissent comme facteurs limitant l'imbibition par l'eau du gel des protéines que la cholestérine favorise. Cette imbibition doit dépendre du rapport cholestérine/composés d'acides gras.

André Mayer et ses collaborateurs ont déterminé dans de nombreux tissus les valeurs de ce rapport et constaté qu'*in vivo* elles se classent comme les teneurs en eau, montrant ainsi qu'il existe pour chaque espèce cellulaire un « équilibre protoplasmique ».

Après la guerre 1914-1918, revenu au Collège de France, André Mayer reprend ses recherches sur les constantes biologiques. Il avait montré que l'eau est liée physicochimiquement aux constituants cellulaires. Il étudie l'action de la dessiccation sur les mousses, plantes reviviscentes et montre que l'intensité des oxydations dépend étroitement, de la façon la plus régulière, de la teneur en eau des tissus. Elle augmente progressivement jusqu'à une certaine humidité où elle atteint le maximum. Il envisage également l'action de la teneur en oxygène chez les Mammifères. Il arrive à faire vivre de petits animaux dans des atmosphères ne contenant que 3 % d'oxygène. Les oxydations deviennent alors insuffisantes pour couvrir les déperditions de chaleur et l'animal se refroidit peu à peu. Si l'on augmente la teneur en oxygène, l'intensité des échanges reprend et dépend directement de cette teneur.

Il résume ainsi les nombreux résultats de ses travaux sur les équilibres cellulaires : *Toute variation de concentration d'un corps qui est présent dans la cellule à un moment donné, qui participe à son équilibre... influe... sur son fonctionnement et ce fonctionnement est optimum pour une concentration donnée.*

Étudiant les équilibres des divers organes dans un être vivant, André Mayer montre que le foie, le cœur, le rein, les poumons, ne varient pas dans leur constitution physicochimique suivant les conditions nutritionnelles les plus différentes, mais au contraire présentent des variations importantes quant à leur masse. Le foie notamment peut subir des différences de poids considérables.

Ces équilibres qui caractérisent les êtres vivants, proviennent de mécanismes compliqués parmi lesquels André Mayer a surtout étudié ceux de la régulation thermique et de la régulation de la nutrition.

Le mécanisme de la régulation thermique l'a retenu longtemps. Je ne puis qu'indiquer la conclusion de ses études. La thermogénèse et thermolyse ne sont pas des phénomènes continus, uniformes, dont la résultante est une température constante. La thermorégulation est un phénomène de « rattrapage », de compensations successives, exactement comme dans nos thermostats de laboratoire.

Au cours de ses recherches sur la thermorégulation, il a mis en évidence l'action tout-à-fait curieuse du 1-2-4 dinitrophénol qui, agissant directement sur le métabolisme cellulaire, augmente les oxydations.

Ce trop rapide exposé des travaux d'André Mayer montre la contribution importante qu'il a apportée à nos connaissances sur la structure physicochimique du contenu cellulaire, sur ses équilibres et sur certains mécanismes de régulation de ces équilibres.

*
* *

Jeune Chef de travaux, puis Maître de conférences, André Mayer sait grouper autour de lui de nombreux collaborateurs qu'il anime. Professeur, il s'entoure de nombreux élèves, français et étrangers. Son laboratoire du Collège de France était toujours en pleine activité. Il était réellement un Maître jouissant auprès de ses amis et de ses élèves d'une autorité incontestable.

Je ne puis parler de sa carrière de savant, sans rappeler que, comprenant l'importance de la recherche scientifique, et *effrayé du délaissement de cette recherche* dans notre pays, il a travaillé, avec Charles Moureu, puis surtout avec Jean Perrin à la réorganisation de la recherche en France.

*
* *

Comme tous les savants de sa génération, André Mayer a dû, par deux fois, interrompre son œuvre scientifique personnelle.

Médecin aide-major aux Armées en 1914, il est rappelé en 1915 et, à la demande de notre Académie, il est chargé de l'étude des effets physiologiques des gaz de combat. Pendant trois ans il dirige une équipe dont le travail contribue à protéger nos armées et à riposter à l'ennemi. Il est en rapports constants avec les savants des nations alliées. Mais la paix rétablie, il entrevoit le danger de la guerre chimique pour notre pays et il comprend que si le désarmement général est impossible, *son devoir est de contribuer à ne pas laisser son pays désarmé.*

Sa grande autorité lui permet de faire œuvre utile.

En 1938, il avait été chargé de la mobilisation scientifique et en 1939 il est requis par le Ministère de la Guerre. Il s'occupe alors d'organiser, de coordonner et d'activer les divers laboratoires ou groupes de laboratoires dont il a la responsabilité. Là aussi, sa haute autorité lui permet d'obtenir des résultats qui auraient pu être utiles.

Le désastre de juin 1940 disperse toute cette organisation. Replié à Montpellier avec d'importantes archives, il détruit des documents qu'il ne veut pas voir tomber aux mains de l'ennemi et, dès qu'il le peut, rejoint son laboratoire du Collège de France.

Mais en 1941, il gagne l'Algérie puis les États-Unis. Là il peut à nouveau reprendre toute son activité comme membre de la Commission des Études économiques et sociales de la France libre.

Pour les Français meurtris par le désastre et divisés, la situation aux États-Unis est difficile.

Heureusement André Mayer retrouve de nombreux collègues scientifiques américains qui l'ont connu en France, alors qu'il était Directeur du Laboratoire de Physiologie des Services chimiques de guerre ou à Genève dans les commissions de la Société des Nations.

Il acquiert rapidement de nombreuses sympathies et une autorité qui,

des milieux scientifiques, gagnent les milieux plus réservés du Département d'État.

Son action personnelle a sûrement contribué, lors de la libération, à ce que nous ayons non pas un Gouvernement militaire, mais un Gouvernement français.

Son œuvre maîtresse concerne alors l'alimentation et l'agriculture. Déjà en 1937, à la Société des Nations, un Comité mixte avait été créé pour étudier l'alimentation dans ses rapports avec l'hygiène, l'agriculture et la politique économique. André Mayer en fait partie. En scientifique, il aborde ces grandes questions qui lui paraissent primordiales pour l'avenir du monde.

Avec John Boyd Orr comme nutritionniste et Bruce et Mc Dougall comme agronomes, il constate que les économistes accusaient la surproduction d'être à l'origine de la grande dépression, alors que des populations entières, faute de pouvoir d'achat, vivaient dans un état continuel de sous-alimentation.

Quand fut proclamé la charte de l'Atlantique, André Mayer fut de ceux qui exposèrent au Président Roosevelt que le premier besoin des hommes, celui de manger à leur faim, n'était pas satisfait dans le monde. De là est née l'idée de la Conférence des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture qu'à Hot Springs, Virginie, créait en 1943, la F. A. O. André Mayer en fut un des fondateurs et, pour la première fois, il eut la joie de voir à sa place une pancarte avec le mot France.

En 1945, à la Conférence constitutive de Québec, il est élu Président du Comité exécutif de la F. A. O.

Dans une séance solennelle de l'Institut, nous l'avons entendu exposer cet immense problème qu'il appelait la malnutrition endémique. L'accroissement de la production agricole n'allant pas de pair avec l'augmentation démographique, la situation alimentaire mondiale est, d'année en année, moins bonne. Il en entrevoyait les répercussions sanitaires, économiques, sociales et politiques dont l'avenir montrera l'ampleur.

André Mayer s'est consacré à la F. A. O. avec toute son intelligence et toute son ardeur. Des succès éclatants dans certains pays lui ont procuré de grandes joies. Des difficultés, des intrigues, comme dans toute œuvre humaine, des efforts parfois décevants, l'ont souvent attristé, mais jamais découragé. Il gardait une foi entière dans cette œuvre de salut public.

* * *

En évoquant le scientifique du Collège de France groupant autour de lui des amis et des élèves, le Directeur du laboratoire de Physiologie des Services chimiques de guerre, ou l'organisateur de la mobilisation scientifique en France, ou enfin le représentant de la France dans de nom-

breuses réunions internationales, j'ai toujours été amené à parler de l'autorité d'André Mayer. Elle était réelle et grande. Mais ce serait une erreur et une injustice de croire qu'André Mayer était un homme autoritaire, imposant à tout prix sa manière de voir.

Son autorité était purement intellectuelle et morale. Sa vive intelligence, sa culture extrêmement étendue, lui permettaient de comprendre les objections, d'en tenir compte et d'y répondre toujours avec élégance et une remarquable justesse d'expression. Il n'y avait rien de mesquin dans son argumentation. Il élevait toujours le débat et son sens de l'humain, sa parfaite sociabilité, sa sincérité et son désintéressement forçaient la sympathie et lui donnaient un grand pouvoir de persuasion.

La mort d'André Mayer est une lourde perte pour le pays.

Au nom de l'Académie des Sciences, j'adresse à ses enfants frappés en peu de temps de deux deuils successifs, l'expression de notre profonde sympathie.

HYDRAULIQUE. — *Surpression et dépression maxima engendrées dans une conduite forcée par une perturbation périodique des conditions aval.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Des formules précises permettent de calculer la surpression maximum et la plus forte dépression, dans tous les cas.

Dans une Note précédente (¹), nous avons étudié les surpressions engendrées par une perturbation périodique des conditions d'écoulement aval, de fréquence $f' = nf$, dans le cas des harmoniques pairs et impairs et dans celui des perturbations de très grande période.

En conservant les notations déjà indiquées, nous résumons les résultats relatifs à l'étude des perturbations non harmoniques.

1er Cas : $H > C > D$ ou $y_0 > y_c$. — 1° *Avec* $n > 1$. — L'étude des vibrations non harmoniques nous permet de mettre en évidence les résultats suivants, dans ce cas :

a. La plus forte amplitude de la surpression ξ_M, dans le régime permanent final, est une fonction périodique de n, de période égale à 2, de telle sorte qu'il suffit d'explorer l'intervalle de variation de n compris entre 1 et 3. Il en est de même pour l'amplitude maximum de la dépression ξ'_M.

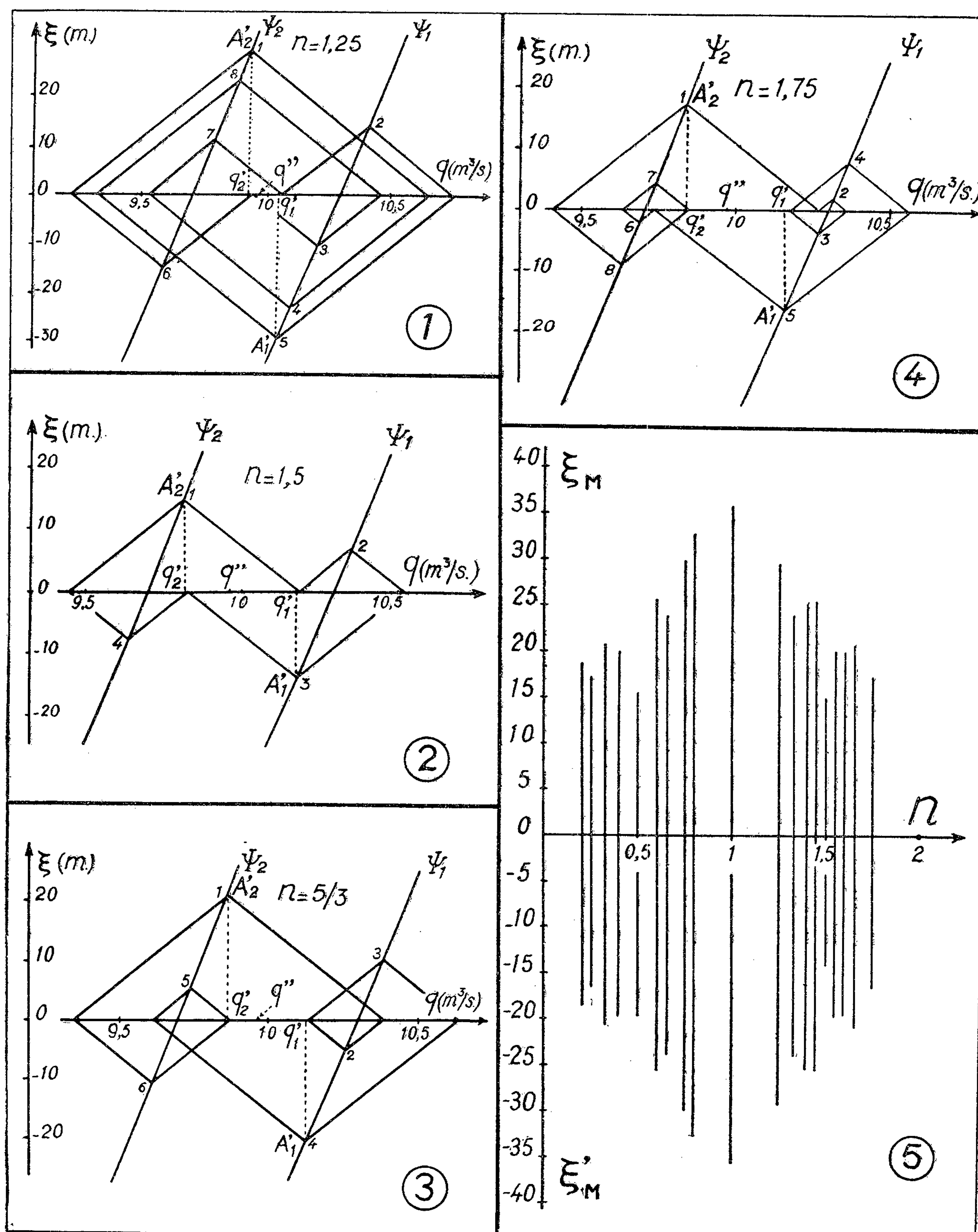
b. A l'intérieur de cet intervalle, la courbe donnant ξ_M et ξ'_M en fonction de n est elle-même symétrique par rapport à l'ordonnée médiane, d'abscisse $n = 2$, ce qui permet de réduire l'étude à l'examen des valeurs de n comprises entre 1 et 2.

c. Quelle que soit la construction graphique que l'on considère, les

points A'_2 et A'_1, correspondant respectivement, sur Ψ_2 et Ψ_1, au maximum et au minimum de l'oscillation, dans le régime permanent final, ont des abscisses q'_2 et q'_1 vérifiant la condition

$$q'_2 < q'' < q'_1,$$

q'' désignant l'abscisse du milieu M de la corde verticale $\alpha_1\alpha_2$. Ce résultat est visible, en particulier, sur les figures 1, 2, 3, 4 qui correspondent respecti-



vement aux valeurs suivantes de n

$$n=1,25\ (fig.\ 1),\qquad n=\frac{5}{3}\ (fig.\ 3),$$

$$n=1,50\ (fig.\ 2),\qquad n=1,75\ (fig.\ 4).$$

Par suite de ce fait, les ordonnées de A'_2 et A'_1 ont une valeur absolue forcément plus faible que celle des points α_2 et α_1, extrémités de la corde verticale à laquelle aboutit la construction graphique relative aux harmoniques impairs de la figure 1 de notre première Note [1], cas limite pour lequel on a $q'_1=q'_2$.

d. Les valeurs obtenues pour ξ_M et ξ'_M en fonction de n (*fig.* 5) soulignent la grande complexité du phénomène, complexité qui apparaît également dans les courbes donnant l'amplitude des variations périodiques du débit. On vérifie, pour tous les points étudiés, que les amplitudes maxima ξ_M et ξ'_M demeurent inférieures à la valeur H qu'elles possèdent pour $n=1$, correspondant à la résonance du fondamental, et donc, d'après ce qui précède, à celle des harmoniques impairs.

2° *Avec* $n<1$. — Nous avons déjà vu [1], que pour $n\neq 0$ la surpression maximum est $C<H$ et la plus forte dépression $-D$, avec $D<H$. On voit sur la figure 5, les résultats obtenus pour neuf valeurs de n comprises entre 0 et 1 : partout la surpression maximum et la dépression maximum demeurent inférieures à H, pour la raison déjà indiquée ci-dessus.

Deuxième cas : $C>H>D$ ou $y_c>y_0>y_D$. — Une étude analogue à la précédente, effectuée pour des valeurs de n les unes supérieures, les autres inférieures à l'unité, montre que les perturbations non harmoniques engendrent des surpressions et dépressions dont les maxima atteignent respectivement les valeurs absolues C et H dans les circonstances les plus défavorables.

Troisième cas : $C>D>H$ ou $y_D>y_0$. — L'étude des divers cas possibles, pour n inférieur ou supérieur à l'unité montre qu'ici le maximum de surpression a pour limite C, la plus forte dépression ayant comme valeur absolue D.

Conclusion générale. — La surpression maximum ξ_* et la dépression maximum ξ'_* provoquées par la perturbation périodique considérée sont données par les expressions suivantes, dans les divers cas possibles *a priori* :

a. Si $y_0>y_c$, on a $\xi_*=H$, $\xi'_*=-H$;

b. Si $y_c>y_0>y_D$, on a $\xi_*=C$, $\xi'_*=-H$;

c. Si $y_D>y_0$, on a $\xi_*=C$, $\xi'_*=-D$.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2421.

(1) *Loc. cit.*

ÉPISTÉMOLOGIE MATHÉMATIQUE. — *Aspects courants de la recherche mathématique, indépendants de son objet.* Note de M. **Georges Bouligand.**

A partir de l'idée d'un *repérage de la pensée créatrice* dans le champ déductif et opératoire, la présente Note se propose d'y rattacher, en matière de recherche, des situations typiques indépendantes de l'objectif poursuivi.

1. Un projet de repérage pose deux questions : comment repérer ? par rapport à quoi repérer ? A cette fin, seront requises plusieurs opérations successives, la première R_1 instinctive, les suivantes $R_2, \ldots, R_n$ progressivement mûries. On effectue R_1 avec un recul suffisant, en se rapportant à un *lointain* nettement perçu, lequel se situe dans l'espace ou dans le temps : c'est ainsi que, dès l'antiquité, on recourait aux étoiles fixes pour suivre d'abord en gros, puis d'une manière plus méthodique, planètes et comètes se déplaçant parmi elles. Au moyen âge, on a recouru aux œuvres gréco-latines les plus notoires pour apprécier les tentatives d'alors. Sur le plan mathématique, cela s'est pratiqué au stade atteint par les Arabes qui traduisent notamment Euclide, Archimède, Apollonius, Diophante.

Les maturations successives $R_2, \ldots, R_n$ s'affirment aussi bien en Mécanique céleste (MC) qu'en la pure mathématique (PM). Dans (MC), on passe de l'*étape Copernic* à l'*étape Kepler* par technicité accrue, puis à l'*étape Newton* par une affirmation de l'esprit synthétique ([1]), puis à l'*étape Einstein*, par un effort de pensée créatrice axé sur le chapitre de la géométrie différentielle traitant des *espaces*, chapitre qui en sort renouvelé. Dans (PM), les étapes suivent une voie comparable : en se rapportant à la géométrie grecque dans son ensemble, on enregistre des étapes qui à partir de la fin du XVII[e] siècle sont moins facilement localisables dans la durée : avec une tendance nouvelle, coexiste en effet celle provenant d'une étape antérieure (sinon de plusieurs). En opposition avec l'hétérogénéité des travaux grecs, leur deux premières étapes se placent sous le signe de l'*universalité*. D'abord, l'étape Descartes revendique dans tous les champs d'activité une *méthode* unitaire de pensée, ordonnant en mathématique les démarches de résolution et de construction et subordonnant ainsi la *science des figures* aux sciences de calcul, *arithmétique, algèbre*. Il lui succède de près le *stade leibnizien*, aspirant à plus d'efficience, grâce à un matériel opératoire accru, réalisé en calcul infinitésimal, projeté ou timidement esquissé en ce qui concerne la logique et l'obtention directe des relations valables dans l'espace euclidien. Le courant des leibniziens mène, après Gauss, à l'*étape riemannienne :* génération méthodique de systèmes de géométrie différentielle. Le courant des cartésiens mène, après Bezout et Lagrange, à l'*étape galoisienne :* recours en des champs d'abord restreints (arithmétique algébrique), puis élargis (avec Sophus Lie, à l'appel des problèmes différentiels et des géométries), à la notion

de *groupe* et à d'autres concepts structuraux. Puis, des concepts ensemblistes ayant été peu à peu associés aux recherches de théorie des fonctions et de géométrie différentielle, on en vient au *stade actuel* qui se présente comme suit : inscription de toutes théories mathématiques dans l'*ensemblisme*, avec le guide des *structures* dites *génératrices*, par rapport auxquelles se fait le repérage ultime R_n.

2. A dessein très réduit, le schème Sch qui précède appelle de ce fait des remarques. D'abord, celles que suggère le rapprochement (MC) — (PM) : sur les deux échelles correspondantes, on enregistre des niveaux atteints de part et d'autre presque en même temps : étapes Newton dans MC et Leibniz en PM, étape Einstein dans MC et stade actuel dans PM. Par ailleurs, Sch fait prévaloir le développement progressif du « relationnel ». Si l'activité géométrique, proprement dite semble alors sacrifiée, c'est une simple apparence, car le travail de création trouve souvent un appui dans divers *modèles*, matériel auxiliaire livrant accès aux relations *en cours de recherche*.

3. Cette dernière observation est importante en ce qui concerne l'objet principal de la présente Note, qui succède à d'autres parues dans ce Recueil [2]. S'il y a dans la recherche, une part d'*imprévu*, en revanche, elle comporte aussi tout un lot de *caractères permanents*, c'est-à-dire indépendants du but proposé. Et il y a lieu d'expliciter, au moins partiellement, ces caractères.

Dès qu'on s'occupe de la *recherche*, on introduit des éléments absents de ce que représente une *synthèse logiquement parfaite*, établie à partir de termes primitifs et d'axiomes sous les aspects d'un système formel. Le départ se fait après choix d'un *thème de recherche* (exemple E_0 : la répartition irrégulière des nombres premiers dans la suite des nombres entiers). A ce stade préliminaire, où l'esprit s'interroge, le travail ne fructifie qu'avec une restriction momentanée du thème (exemple E_1 : de quelle nature est la série des inverses des nombres premiers?): l'effort se poursuit en comparant des cas d'espèce, dont certains sont, au besoin étrangers au thème initial.

Exemple E'_1 : $N(x)$ étant le nombre des entiers premiers ne dépassant pas x et $Q(x)$ celui des carrés $\leqq x$, on note que $Q(x)$ est un infiniment grand équivalent à $\sqrt{x}$, la série des inverses des carrés est convergente, celle des inverses des nombres premiers est divergente, on *induit* que, moins rapide que celle de x, la croissance de $N(x)$ est plus rapide que celle de $\sqrt{x}$. Cette comparaison peut s'étendre en substituant aux $Q(x)$ les valeurs à 1 près de nombres $2^{p/q}, \ldots, n^{p/q}, \ldots$ avec $p > q$, pour induire que la croissance de $N(x)$ est plus rapide que celle de $x^{1/p}$. On se trouve alors attiré vers des échelles de croissance telles que $x^{\alpha}(Lx)^{\alpha_1}\ldots(L_n x)^{\alpha_n}$ en désignant par $L_2, \ldots, L_n\ldots$ les itérés du logarithme népérien. Alors se pose le *problème* : déterminer $\alpha, \alpha_1, \ldots, \alpha_n$ de manière à extraire de l'échelle ci-dessus un niveau de croissance équivalent à celui de $N(x)$: on sait aujourd'hui qu'il y a une solution, une seule : $\alpha = 1$, $\alpha_1 = -1$, $\alpha_2 = \ldots = \alpha_n = 0$. Cette suite d'actes inductifs tend à *repérer*.

A partir du *thème de recherche*, ce repérage a livré un *problème* ([3]) en sous-entendant qu'il s'agit d'un cas d'espèce. Sauf assez rares exceptions, c'est sous l'influence d'un *groupement adéquat de problèmes* qu'on s'achemine vers une synthèse satisfaisante : car, en groupant, on rétablit la généralité.

Exemple E_2. — En restant dans la ligne des exemples E_0, E_1, E'_1, on cherche une expression équivalente pour x infini au nombre des entiers $\leq x$ et possédant une ou plusieurs propriétés *données :* dans cette voie, la synthèse est facilitée par des critères de convergence dont le prototype supplée (par hypothèses subsidiaires) à l'absence d'une réciproque du théorème d'Abel en théorie des séries entières, la question s'étendant ici au champ des séries de Dirichlet ([4]).

4. On comprend maintenant comment la recherche mathématique peut essayer de s'orienter, par comparaison avec ce qui ressort du schème Sch.

On voit d'abord se dégager le jeu des phases successives de la recherche :

Thèmes de recherche, problèmes (au sens : cas d'espèce), *groupements adéquats de problèmes, synthèse.*

Cette succession peut revêtir, sur une certaine durée, l'apparence cyclique, car la synthèse, dans le même thème, appelle souvent *a posteriori* de nouveaux problèmes ([2]). Au départ, divers thèmes sont d'ailleurs mis en parallèle.

Quant aux *caractères permanents,* c'est-à-dire indépendants du but poursuivi, qu'il est utile de requérir, ils peuvent se résumer ainsi :

a. La quête du *général,* en simplifiant les prémisses, fait apparaître la *causalité;* elle guide vers les hypothèses efficaces.

b. La discussion *stabilité instabilité,* qui revient à trancher une question de continuité livre à ce titre des cas de légitimité du passage du fini à l'infini.

c. La répétition de *situations d'un même type,* qui se présente dans la récurrence, organe essentiel de la méthode des approximations successives; ou dans la reconnaissance d'efficacité d'un genre de structure; ou comme cela se produisait déjà dans les recherches de Poincaré, menant de la théorie des fonctions elliptiques à celle des fonctions automorphes, dans la possibilité de transfert global d'un principe de recherche et de l'appareil analytique correspondant.

5. Les remarques ici présentées sont assez distantes du souci de prévision hilbertienne, s'explicitant par des listes de problèmes. Notons seulement que l'accroissement numérique des effectifs de chercheurs et des moyens de transmission de thèmes et de méthodes a une influence régulatrice qui peut encourager les prévisions ([5]).

([1]) La terminologie adoptée ici-même est déterminée par la substance de Notes antérieures, citées dans la bibliographie au ([2]).

([2]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1747; 225, 1947, p. 780. *Voir* aussi BOULIGAND, *Les principes de l'Analyse géométrique*, 2, fasc. A, 1950, p. 7-14, 82-85, 181-186 et 191-196.

([3]) Historiquement, ce problème a été peu remarqué, du fait que, depuis Legendre, on

en avait conjecturé la solution. Cette circonstance est peu fréquente. J'ai voulu la signaler pour rendre tangibles les difficultés que soulèveraient ici des assertions trop strictes.

(4) *Voir* LANDAU, *Handbuch der Verteilung der Primzahlen I*, Leipzig, 1909, p. 211; H. DELANGE, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, **63**, 1956, p. 15-74.

(5) Les brèves indications du no 4 rattachent au présent exposé les conclusions de mon article, *Rendic. Semin. Mat. di Padova*, **24**, 1955, p. 69, qui souligne aussi le parti à tirer de la *constructivité*.

DÉSIGNATIONS.

MM. **ROGER HEIM** et **HENRI HUMBERT** sont désignés pour représenter l'Académie aux cérémonies commémoratives du Tricentenaire de *Joseph de Tournefort*, à Aix-en-Provence, les 9 et 10 juin 1956.

CORRESPONDANCE.

MM. **MARSTON MORSE** et **CARL SIEGEL**, élus Correspondants pour la Section de Géométrie, adressent des remercîments à l'Académie.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor :

— Résultats scientifiques. *Étalonnage des gravimètres sur les bases pendulaires européennes. Base française Paris-Toulouse*, par JEAN MARTIN.

— *Terre Adélie. Groenland* 1947-1955. *Rapports d'Activités.*

— Expéditions arctiques. Résultats techniques. *Groenland* 1948-1953. *Transports par téléphérique*, par ROBERT CHAUCHON.

— Expéditions arctiques. Résultats scientifiques. *Les observations météorologiques de la Station française du Groenland* 70° 55′ 03″ N-40° 38′ 22″ W-*Altitude* 2993 m. *Conditions atmosphériques en surface du* 21 *juin* 1950 *au* 15 *août* 1951. Fascicule I. Relevés quotidiens.

— *Les Thécamœbiens de l'Eqe* (Groenland), par L. DECLOITRE.

— Expéditions antarctiques. Résultats techniques. *Terre Adélie* 1950-1952. *Constructions*, par YVES VALLETTE et JACQUES DUBOIS.

— Expéditions antarctiques. Résultats scientifiques. *Terre Adélie* 1952. *Éléments d'étude de la glace de mer dans l'Archipel de Pointe Géologie*, par le Dr JEAN RIVOLIER et JACKIE DUHAMEL.

— Expéditions antarctiques. Résultats scientifiques. *Les observations météorologiques de Pointe Géologie en Terre Adélie* 66° 40′ S-140° 01′ E-

Altitude 14 m. *Conditions atmosphériques en surface et en altitude du* 18 *février au* 30 *décembre* 1952. *Relevés quotidiens et moyennes,* par GEORGES LÉPINEUX.

— et un certain nombre de tirages à part concernant ces expéditions.

2° Université de Paris. *Les conférences du Palais de la Découverte.* Série A, n° 220 et 221.

ALGÈBRE. — *Sur une famille d'équivalences en théorie des idéaux.* Note (*) de M. **JEAN GUÉRINDON**, présentée par M. René Garnier.

On étudie pour un anneau A une correspondance entre une classe d'équivalences entre idéaux de A satisfaisant à des conditions usuelles et les topologies définies sur A par des systèmes d'idéaux. La considération d'équivalences régulières permet d'autre part de caractériser les anneaux complètement intégralement clos, les anneaux normaux, les anneaux factoriels et les anneaux de Dedekind.

1. *Équivalence associée à une topologie.* — Soit A un anneau nœthérien, T le gerbier de ses idéaux (entiers), T′ le sous-gerbier des idéaux dont tout diviseur premier est maximal. En utilisant une caractérisation des chaînes maximales de longueur finie [*cf.* (1)] on voit que pour N, $N' \in T$ il y a équivalence entre : *a.* il existe des J, $J' \in T'$ tels que $JN = J'N'$; *b.* on a $(N : N') \cap (N' : N) \in T'$ et *c.* le A-module $(N + N')/(N \cap N')$ est de longueur finie. L'équivalence $\mathcal{R}$ introduite en T au moyen de ces propriétés est régulière pour la multiplication, pour l'union (finie ou non) et si l'on pose $[N, N'] = (N : N') \cap (N' : N)$ satisfait à

$$(H): \quad [N, N'] \supseteq [N_1, N'_1] \cap \ldots \cap [N_p, N'_p],$$

$$N_i \equiv N'_i \pmod{\mathcal{R}} \quad \text{pour tout } i \text{ entraînent} \quad N \equiv N'.$$

De plus dans la classe mod $\mathcal{R}$ de tout N il y a un élément maximum, obtenu en supprimant dans une décomposition primaire quelconque de N les composants uniformes [*cf.* (1)]. Les éléments de T′ constituent la classe unité de $\mathcal{R}$.

D'autre part on peut déterminer pour tout anneau d'intégrité complètement intégralement clos A, l'équivalence d'Artin $\mathcal{A}$ au moyen de la topologie définie sur A en prenant comme voisinages fondamentaux de zéro, la classe unité [*cf.* (2), chap. 5], deux idéaux fractionnaires N et N′ étant équivalents si et seulement si $A \cap (N : N') \cap (N' : N)$ est un voisinage de zéro.

On est conduit à introduire d'une manière générale pour tout anneau d'intégrité A l'opération de fermeture suivante dans le treillis **S** des équivalences (entre idéaux) régulières pour la multiplication et l'addition [*cf.* (3)] : à tout $\mathcal{E} \in \mathbf{S}$ on associe la topologie $\tau(\mathcal{E})$ définie par les intersections finies de double-résiduels $[N, N'] = A \cap (N : N') \cap (N' : N)$ d'éléments équivalents modulo $\mathcal{E}$ et l'équivalence $\mathcal{E}'$ pour laquelle on a $M \equiv M'$ si et seulement si $[M, M']$ est un voisinage de zéro pour $\tau(\mathcal{E})$. L'ensemble **V** des éléments

fermés de **S** est caractérisé par la condition (H) est alors en *correspondance de Galois* avec le treillis des topologies qui sont définies sur A par des systèmes d'idéaux. Le sous-ensemble de **V** des éléments pour lesquels chaque classe a un élément maximum (on est dans ce cas pour les deux exemples donnés au début) est en correspondance avec les topologies satisfaisant à la condition :

(C) *Pour tout idéal* N *il y a un idéal maximal* N′ *tel que* [N, N′] *soit un voisinage.*

Alors la condition suivante imposé à A :

(L) *Toute chaîne ascendante de résiduels d'un idéal fixé arbitraire est stationnaire,*

est nécessaire et suffisante pour qu'aux éléments de **V** correspondent *toutes* les topologies définies sur A par un système d'idéaux. On sait que (L) entraîne que tout idéal irréductible est primaire : la réciproque est étudiée avec le théorème 2.

2. On désigne par $\mathcal{G}$ le gerbier des idéaux fractionnaires d'un anneau d'intégrité A. On voit que A *est complètement intégralement clos si et seulement si l'équivalence d'Artin* $\mathfrak{A}$ *est un élément fermé de* **S** ou bien encore si et seulement si *toute équivalence régulière* (pour la multiplication) *et contenant* $\mathfrak{A}$ *est simplifiable* [*cf.* ([4])]. En particulier les anneaux normaux [*cf.* ([5])] sont caractérisés au moyen du :

Théorème 1. — *Un domaine d'intégrité* A *est un anneau normal si et seulement si tout idéal entier propre* I *est quasi égal à un produit d'idéaux entiers premiers propres* p_i *chacun tel que* $p_i \subset J \subseteq A$ entraîne $J \equiv A \pmod{\mathfrak{A}}$.

On ne suppose aucune unicité *a priori*. La proposition directe est conséquence de la théorie des diviseurs dans les anneaux normaux. Pour établir la réciproque on montre que chaque p_i est inversible mod $\mathfrak{A}$ puis, en posant pour tout idéal I : $I^\star = A:(A:I)$, que $I^\star \subseteq J^\star \subseteq A$ entraîne qu'il existe un L tel que $I = (J^\star . L^\star)^\star$. On établit alors que tout v-idéal entier propre est v-produit unique de v-idéaux entiers et l'on en déduit la construction d'une famille essentielle de valuations discrètes de A. Ceci simplifie une caractérisation due à Krull [*cf.* ([4])]. On a aussi les :

Corollaires. — *a.* A *est un domaine de Dedekind si et seulement si tout idéal entier propre est quasi égal à un produit fini d'idéaux entiers propres maximaux.*

b. A *est un domaine factoriel si et seulement si tout idéal entier propre est quasi égal à un produit d'idéaux entiers propres chacun principal et premier.*

Si l'on désigne par Φ l'ensemble d'indices des valuations essentielles de tout anneau normal A, les équivalences régulières superirréductibles contenant $\mathfrak{A}$ correspondent aux sous-groupes de $\mathcal{G}/\mathfrak{A}$ constitués par tous les Φ-uples de sous-groupes superirréductibles de Z (anneau des entiers rationnels en tant que module).

3. On sait qu'un anneau d'intégrité nœthérien est normal si et seulement

si tout idéal primaire de rang minimum est irréductible [*cf.* ([6])]. Le renforcement de cette condition conduit au :

THÉORÈME 2. — *Un domaine d'intégrité nœthérien est un domaine de Dedekind si et seulement si tout idéal primaire* I *est irréductible. Alors tout* I *non nul est superirréductible.*

Pour la proposition directe on utilise le critère [*cf.* ([1])] de superirréductibilité d'un I donné : I est primaire et I : rad I couvre I. Pour la réciproque on prend une décomposition primaire de M^2 pour tout idéal maximal M et l'on montre que l'anneau des quotients A_M est de valuation discrète.

L'hypothèse de chaîne ascendante sur A peut être affaiblie suivant l'énoncé suivant : *Un domaine d'intégrité* A *est un domaine de Dedekind si et seulement si : a. tout idéal maximal a une base finie; b. tout idéal primaire non nul est superirréductible.* Le théorème 2 entraîne que l'on a pour cet anneau :

c. Tout idéal non nul est intersection finie d'idéaux superirréductibles.

La réunion de *a* et *c* équivaut alors pour un A quelconque à la *condition minimale restreinte* pour les idéaux entiers. La condition *c* équivaut dans le cas général [*cf.* ([7])] à :

c'. Toute image homomorphe propre de A est union-sous-directe finie d'anneaux sous-directement irréductibles [*cf.* ([8])].

(*) Séance du 14 mai 1956.

([1]) J. GUÉRINDON, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2042.

([2]) M. L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Théorie des treillis*, 1953, livre 2, chap. 5 et 6.

([3]) C'est-à-dire des congruences, élément du treillis de structure de A.

([4]) On utilise une caractérisation des groupes due à Thierrin (*Thèse*, Paris, 1955, th. **85**).

([5]) Ce sont les « Endliche diskrete hauptordnungen ». Le théorème 1 ne fait intervenir que les idéaux entiers et non l'ensemble des *v*-idéaux (*Krull*, *Ideal Theorie*, section **43**).

([6]) YOSHIDA, *Journal of Hiroshima*, **17**, n° 3, mars 1954.

([7]) BIRKHOFF, *Subdirect Unions* (*Bull. Amer. Math. Soc.*, 1944, p. 764).

([8]) Les démonstrations complètes paraîtront ultérieurement.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Propriétés et applications de la frontière de R. S. Martin.* Note de Mlle **LINDA NAÏM**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie le problème de Dirichlet dans un espace de Green, à la fois pour la frontière de Martin et pour des frontières plus générales. On montre l'équivalence de deux axiomatiques connues, et on ramène le cas général à celui de la frontière de Martin.

1. Soit dans un espace de Green Ω une fonction harmonique $h > 0$. A côté d'une extension d'une axiomatique antérieure, une nouvelle axiomatique du problème de Dirichlet a été récemment développée, à partir de tout espace compact métrisable $\overline{\Omega}$ où Ω est partout dense et de frontière $\Gamma = \overline{\Omega} - \Omega$ ([1]).

La théorie repose sur l'axiome suivant :

AXIOME $\mathcal{A}_h$. — *Toute fonction f finie continue sur* Γ *est h-résolutive* [2].

Dans une Note précédente [3], on a utilisé la notion d'effilement pour approfondir l'allure à la frontière de la solution dans le cas particulier de l'espace de Martin, c'est-à-dire l'espace pourvu de la frontière de Martin notée Δ, pour lequel on sait que $\mathcal{A}_h$ est vérifié quel que soit h. On poursuit ici cette étude pour l'espace $\overline{\Omega}$ général, ce qui inclut la comparaison des deux axiomatiques, et on démontre de plus que tout problème de Dirichlet relatif à $\overline{\Omega}$ peut se ramener à un problème analogue pour l'espace de Martin.

2. *Les fonctions minimales et leurs pôles.* — Si K_Q est une fonction minimale dans Ω (Q minimal $\in \Delta$), il existe (d'après M. Brelot) au moins un point $M_0 \in \Gamma$, dit *pôle*, tel que la réduite [4] $(K_Q)_{M_0}$ soit égale à K_Q, et l'unicité du pôle équivaut à la condition $\mathcal{A}_{K_Q}$.

A toute fonction minimale K_Q vérifiant l'axiome $\mathcal{A}_{K_Q}$ relatif à $\overline{\Omega}$ correspond ainsi son pôle sur Γ, ce qui définit une application Φ d'une partie Δ'_1 de l'ensemble des points minimaux *sur* un sous-ensemble Γ_1 de Γ. Cette application est borélienne, et il en résulte, en utilisant la représentation intégrale de Martin, le

THÉORÈME 1. — *Équivalence de l'axiome* $\mathcal{A}_h$. — *Pour que h harmonique* > 0 *dans* Ω *satisfasse à l'axiome* $\mathcal{A}_h$ *relatif à l'espace* $\overline{\Omega}$, *il faut et il suffit que* $\Delta - \Delta'_1$ *soit h-négligeable, c'est-à-dire que les points* Q *minimaux pour lesquels* K_Q *n'a pas un pôle unique dans* $\overline{\Omega}$ *forment un ensemble h-négligeable.*

COROLLAIRE 1. — *Si* $\mathcal{A}_h$ *est vérifié, l'ensemble* $\Gamma - \Gamma_1$ *est h-négligeable relativement à* $\overline{\Omega}$.

3. — *Les filtres* $\mathcal{F}$ *dans* Ω. — Soit Q un point minimal, et $\mathcal{F}$ la trace sur Ω du filtre des voisinages fins de Q, c'est-à-dire le filtre dans Ω formé des ensembles de complémentaire effilé en Q. On démontre que son adhérence dans l'espace compact $\overline{\Omega}$ est identique à l'ensemble des pôles de la fonction minimale K_Q; la convergence de $\mathcal{F}$ équivaut donc à l'unicité du pôle, et le pôle est point limite de $\mathcal{F}$.

4. *Allure à la frontière de la solution* $\mathcal{D}_{f,h}$.

THÉORÈME 2. — *Dans l'hypothèse* $\mathcal{A}_h$, *les filtres* $\mathcal{F}$ *convergents fortement h-réguliers* [5] *satisfont aux conditions* A_h, B_h *de l'ancienne axiomatique étendue, ce qui complète la comparaison des deux axiomatiques* [1], *et en établit l'équivalence.*

Cela résulte du théorème 1, et d'une adaptation facile des raisonnements concernant le cas de l'espace de Martin [3].

Conséquence. — Si f est finie continue sur Γ :

1. La solution $\mathcal{D}_{f,h}$ est l'unique fonction u harmonique dans Ω, telle que u/h soit bornée, et admette, selon tout filtre $\mathcal{F}$ fortement h-régulier convergeant vers $Q \in \Gamma$, une limite égale à $f(Q)$.

2. Soit $\mathcal{F}_h$ le filtre formé des ensembles de Ω sur lesquels l'extrémale de h

est un potentiel de Green; si F est un prolongement continu de f dans $\overline{\Omega}$, $\mathcal{D}_{f,h}$ est aussi la seule fonction u harmonique dans Ω, telle que u/h soit bornée, et que $u/h - \mathrm{F}$ tende vers zéro selon le filtre $\mathcal{F}_h$.

THÉORÈME 3. — *Soit f réelle sur Γ; l'enveloppe supérieure des fonctions u dans Ω qui sont sousharmoniques ou $-\infty$, et satisfont chacune à u/h bornée supérieurement et* $\lim\sup_{\mathcal{F}} u/h \leq f(\mathrm{Q})$ *pour tout filtre $\mathcal{F}$, s'il y en a, fortement h-régulier convergeant vers* Q, *est encore $\underline{\mathcal{D}}_{f,h}$.*

On montre, grâce à $\mathcal{C}_h$, que l'image réciproque par l'application Φ d'un ensemble faiblement h-négligeable est un ensemble faiblement h-négligeable, et le théorème s'en déduit aussitôt.

COROLLAIRE 2. — *Les points de Γ où ne converge aucun filtre $\mathcal{F}$ fortement h-régulier forment un ensemble h-négligeable.*

5. *Comparaison des problèmes correspondant à $\overline{\Omega}$ et à l'espace de Martin.*

THÉORÈME 4. — *Soit f réelle sur Γ, et f_1 sur Δ'_1 égale en chaque* $\mathrm{Q} \in \Delta'_1$ *à la valeur de f au pôle de* K_Q. *Alors, sous la condition $\mathcal{C}_h$,*

$$\underline{\mathcal{D}}_{f,h} = \underline{\mathcal{D}}^{(\Delta)}_{f_1,h} \quad \text{et} \quad \overline{\mathcal{D}}_{f,h} = \overline{\mathcal{D}}^{(\Delta)}_{f_1,h}.$$

Donc, dans le cas le plus général d'un $\overline{\Omega}$ satisfaisant à $\mathcal{C}_h$, la solution générale $\mathcal{D}_{f,h}$ est égale à la solution correspondante $\mathcal{D}^{(\Delta)}_{f_1,h}$ du problème relatif à la frontière de Martin.

D'après $\mathcal{C}_h$, l'ensemble $\Delta - \Delta'_1$ est h-négligeable, donc les enveloppes $\underline{\mathcal{D}}^{(\Delta)}_{f_1,h}$, $\overline{\mathcal{D}}^{(\Delta)}_{f_1,h}$ sont déterminées par la seule connaissance de f_1 sur Δ'_1, et restent les mêmes quand les conditions-frontière sont prises selon les filtres $\mathcal{F}$ convergents dans $\overline{\Omega}$. Le résultat analogue pour $\underline{\mathcal{D}}_{f,h}$ $\overline{\mathcal{D}}_{f,h}$, déduit du théorème 3, permet de conclure.

6. *Application aux fonctions minimales.*

THÉORÈME 5. — *Si l'espace de Green Ω est partout dense dans un espace compact métrisable où tout point-frontière de Ω est h-négligeable, alors (sans supposer $\mathcal{C}_h$) les fonctions K_Q/h dans Ω (pour K_Q minimale) sont nécessairement non bornées.*

En particulier, si Ω est un domaine euclidien borné, ou admettant le point à l'infini comme point-frontière 1-négligeable, les fonctions minimales dans Ω sont nécessairement non bornées.

(1) M. BRELOT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 327.

(2) Pour f quelconque, la résolutivité signifie qu'il y a égalité, avec valeur finie, des enveloppes fondamentales $\underline{\mathcal{D}}_{f,h}$, $\overline{\mathcal{D}}_{f,h}$; la valeur commune est la « solution $\mathcal{D}_{f,h}$ ». Noter que les enveloppes ne changent pas si l'on modifie f sur un ensemble h-négligeable. Il suffit donc de définir f sauf sur un tel ensemble, et on emploiera les mêmes notations.

(3) L. NAIM, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1107.

(4) *Voir* M. BRELOT, *loc. cit.* La réduite v_e d'une fonction v surharmonique > 0 relativement à l'ensemble frontière e est par définition l'enveloppe inférieure des fonctions surhar-

moniques $\geqq 0$ dont chacune majore v dans un voisinage de e; elle est harmonique, et $0 \leqq v_e \leqq v$.

([5]) La définition est rappelée dans la Note antérieure citée en ([3]).

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur l'anisotropie des propriétés élastiques des monocristaux de gallium.* Note de MM. **Marc Erny**, **Robert Cabarat**, **André Defrain** et **Israël Epelboin**, transmise par M. Eugène Darmois.

On étudie, avec une méthode dynamique ([1]) le module d'Young E de monocristaux orthorhombiques de gallium. L'introduction des constantes d'élasticité permet d'exprimer le module en fonction de l'orientation du cristal.

Les expériences ont porté sur des échantillons de gallium de même origine et de pureté 99,9 %. Elles ont été effectuées à 18° C avec des éprouvettes cylindriques de 3 mm de diamètre et de longueur voisine de 100 mm, numérotées de 1 à 14. L'orientation des cristaux a été déterminée aux rayons X au laboratoire de M. J. Wyart.

Les ondes élastiques se propagent avec la vitesse $V = \sqrt{E/d}$ suivant la direction des génératrices qui fait avec les axes binaires a, b et c les angles θ_a, θ_b et θ_c (E, module d'Young; d, masse spécifique du gallium). L'éprouvette vibre en demi-onde à la fréquence f, et l'effet de contraction est négligeable, le module d'Young suivant la direction d'une génératrice peut donc s'écrire

$$E = (2lf)^2 d.$$

La masse spécifique du gallium est égale à 5,91 g/cm³ à 20°C. L'erreur effectuée sur la mesure de la fréquence est négligeable par rapport à celles commises sur d (0,2 %) et sur l (0,1 %).

n°.	θ_a(°).	θ_b(°).	θ_c(°).	l(mm).	f(Hz).	E(kg/mm²).	E′(kg/mm²).
1	85	90	5	105,0	21 880	12 720	12 500
2	69	88	21	106,2	20 732	11 680	11 800
3	27	90	63	103,6	18 000	8 480	8 500
4	12	85	80	108,8	16 744	8 000	7 950
5	4	89	86	99,3	18 030	7 725	7 700
6	42	50	88	107,8	19 050	10 160	10 800
7	47	43	90	100,8	20 364	10 150	10 200
8	86	4	89	102,6	16 760	7 120	7 050
9	86	4	90	110,6	15 425	7 015	7 050
10	90	10	80	105,3	16 383	7 170	7 050
11	47	52	66	106,3	19 020	9 850	9 900
12	49	50	66	103,6	19 496	9 830	9 750
13	79	54	38	111,5	17 480	9 150	9 150
14	79	20	74	102,9	17 154	7 500	7 500

On constate que les échantillons n°s 1 à 5 dont les génératrices sont perpen-

diculaires à l'axe b ont un module qui décroît si l'angle θ_c augmente. Par contre, avec les échantillons n°s 5 à 9 dont les génératrices sont perpendiculaires à l'axe c, on trouve que E atteint une valeur élevée suivant la bissectrice des axes a et b. Le module E prend la valeur maximum pour l'échantillon n° 1 orienté suivant l'axe c; on sait en effet que les atomes d'un cristal de gallium sont groupés en couches perpendiculaires à cette direction. Par contre, leur disposition presque identique dans les plans (100) et (010) (2) explique que les valeurs du module suivant les directions a et b soient relativement voisines (*voir* n°s 5, 8 et 9).

Les résultats obtenus permettent de déterminer certaines constantes d'élasticité s_{ij} dont le nombre se réduit à 9 pour un cristal orthorhombique et qui constituent les coefficients de la relation entre le module d'Young et l'orientation du cristal (3) :

$$\frac{1}{E} = s_{11}\cos^4\theta_a + s_{22}\cos^4\theta_b + s_{33}\cos^4\theta_c + (2s_{12}+s_{66})\cos^2\theta_a\cos^2\theta_b$$
$$+ (2s_{13}+s_{55})\cos^2\theta_a\cos^2\theta_c + (2s_{23}+s_{44})\cos^2\theta_b\cos^2\theta_c.$$

Dans la dernière colonne du tableau, nous avons indiqué les valeurs E′ du module tirées de la formule ci-dessus en choisissant :

$$s_{11} = 1,30.10^{-4}\,\text{mm}^2/\text{kg}; \qquad s_{22} = 1,43.10^{-4}\,\text{mm}^2/\text{kg};$$
$$s_{33} = 0,80.10^{-4}\,\text{mm}^2/\text{kg}; \qquad 2s_{12}+s_{66} = 1,17.10^{-4}\,\text{mm}^2/\text{kg};$$
$$2s_{13}+s_{55} = 1,97.10^{-4}\,\text{mm}^2/\text{kg}; \qquad 2s_{23}+s_{44} = 2,55.10^{-4}\,\text{mm}^2/\text{kg}.$$

On constate que les écarts entre E et E′ sont inférieurs à 2 %, excepté dans le cas de l'échantillon n° 6 où il atteint 7 %.

L'influence de la température sur le module d'Young semble assez faible. Ainsi, des mesures effectuées sur les échantillons n°s 10 et 13 ont montré que la variation de E restait inférieure à 0,6 % entre 18° et une température inférieure de 2° à celle de la fusion du gallium (29°,75).

(1) R. Cabarat, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 229.
(2) A. J. Bradley, *Z. Kristallographie*, 91 A, 1933, p. 256.
(3) W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, 1910.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les intégrales des équations de l'électromagnétisme de M. L. de Broglie*. Note (*) de M. **Angelo Tonolo**, présentée par M. Georges Bouligand.

Pour les équations du groupe (1) de la Note précédente, nous voulons déterminer les expressions analytiques de leurs intégrales à l'intérieur d'un volume $\mathfrak{S}$ limité par une surface σ, en donnant les valeurs de **E**, **H**, **A**, V pour chaque

$t > 0$ sur la surface σ et les valeurs de ces fonctions pour $t = 0$ dans le volume $\mathcal{S}$.

Pour fixer les idées, nous prenons la composante E_x du vecteur **E** et nous désignons par t_1 un instant positif arbitraire, mais supérieur à une certaine limite et par P_1 un point fixe quelconque, à l'intérieur de $\mathcal{S}$; alors, puisque E_x satisfait à (3), la valeur $E_x(P_1, t_1)$ sera donnée par la formule [1]

$$(1) \quad 4\pi E_x(P_1, t_1) = k^2 \int_{\mathcal{S}} \left\{ E_x \frac{\partial}{\partial t_1} \frac{I_1(\rho)}{\rho} + \frac{I_1(\rho)}{\rho} \frac{\partial E_x}{\partial t} \right\}_{t=0} d\mathcal{S}$$
$$+ k^2 \int_\sigma d\sigma \int_0^{t_1 - r} \left\{ E_x \frac{\partial}{\partial n} \frac{I_1(\rho)}{\rho} - \frac{I_1(\rho)}{\rho} \frac{\partial E_x}{\partial n} \right\} dt - \frac{k^2}{2} \int_\sigma [E_x] \frac{\partial r}{\partial n} d\sigma$$
$$- \int_\sigma \left[\frac{1}{r} \frac{\partial E_x}{\partial n} - E_x \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n} + \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial E_x}{\partial t} \right] d\sigma,$$

où n est la normale intérieure au champ $\mathcal{S}$, $I_1(\rho)$ la fonction de Bessel d'ordre 1 avec $\rho = k\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}$, r la distance $P_1 Q$, où Q est un point variable dans le volume $\mathcal{S}$, ou sur la surface σ.

Notons que le procédé livrant cette formule exige que t_1 surpasse une certaine limite; toutes les conséquences ultérieures seront valables sous cette condition.

Des équations du groupe (1) de la Note précédente, nous tirons

$$(2) \qquad \left(\frac{\partial E_x}{\partial t} \right)_{t=0} = \frac{\partial H_z^{(0)}}{\partial y} - \frac{\partial H_y^{(0)}}{\partial z} - k^2 A_x^{(0)},$$

$$(3) \qquad \frac{\partial E_x}{\partial n} = \frac{\partial E_z}{\partial x} \cos nz - \frac{\partial E_z}{\partial z} \cos nx + \frac{\partial E_y}{\partial x} \cos ny - \frac{\partial E_y}{\partial y} \cos nx$$
$$+ \frac{\partial H_z}{\partial t} \cos ny - \frac{\partial H_y}{\partial t} \cos nz + k^2 V \cos nx.$$

En tenant compte de (2), le lemme de Green donne alors

$$(4) \quad \int_{\mathcal{S}} \left\{ E_x \frac{\partial}{\partial t_1} \frac{I_1(\rho)}{\rho} + \frac{I_1(\rho)}{\rho} \frac{\partial E_x}{\partial t} \right\}_{t=0} d\mathcal{S}$$
$$= \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{\mathcal{S}} E_x^{(0)} \frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0} d\mathcal{S} + \frac{\partial}{\partial y_1} \int_{\mathcal{S}} H_z^{(0)} \frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0} d\mathcal{S} - \frac{\partial}{\partial z_1} \int_{\mathcal{S}} H_y^{(0)} \frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0} d\mathcal{S}$$
$$- k^2 \int_{\mathcal{S}} A_x^{(0)} \frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0} d\mathcal{S} + \int_\sigma (H_y^{(0)} \cos nz - (H_z^{(0)} \cos ny) \frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0} d\sigma.$$

Après transformations et grâce à (3), on a

$$(5)\quad \int_\sigma d\sigma \int_0^{t_1-r} \frac{I_1(\rho)}{\rho}\frac{\partial E_x}{\partial n}dt = \int_\sigma d\sigma\int_0^{t_1-r} E_z\left(\frac{\partial}{\partial z}\frac{I_1(\rho)}{\rho}\cos nx - \frac{\partial}{\partial x}\frac{I_1(\rho)}{\rho}\cos nz\right)dt$$

$$+\int_\sigma d\sigma\int_0^{t_1-r} E_y\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{I_1(\rho)}{\rho}\cos nx - \frac{\partial}{\partial x}\frac{I_1(\rho)}{\rho}\cos ny\right)dt$$

$$+\frac{1}{2}\int_\sigma [E_z]\left(\frac{\partial r}{\partial x}\cos nz - \frac{\partial r}{\partial z}\cos nx\right)d\sigma$$

$$+\frac{1}{2}\int_\sigma [E_y]\left(\frac{\partial r}{\partial x}\cos ny - \frac{\partial r}{\partial y}\cos nx\right)d\sigma$$

$$+\frac{\partial}{\partial t_1}\int_\sigma d\sigma\int_0^{t_1-r}(H_z\cos ny - H_y\cos nz)\frac{I_1(\rho)}{\rho}dt$$

$$+\int_\sigma (H_y^{(0)}\cos nz - H_z^{(0)}\cos ny)\frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0}d\sigma$$

$$+k^2\int_\sigma d\sigma\int_0^{t_1-r} V\cos nx\frac{I_1(\rho)}{\rho}dt$$

$$\left[\rho_0 = k(t_1 - r^2)^{\frac{1}{2}}\right];$$

$$(6)\quad \int_\sigma\left[\frac{\partial E_x}{\partial n}\right]\frac{d\sigma}{r} = \int_\sigma [E_z]\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\cos nx - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\cos nz\right)d\sigma$$

$$+\int_\sigma [E_y]\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\cos nx - \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\cos ny\right)d\sigma$$

$$+\int_\sigma\left[\frac{\partial E_z}{\partial t}\right]\left(\frac{\partial r}{\partial x}\cos nz - \frac{\partial r}{\partial z}\cos nx\right)\frac{d\sigma}{r}$$

$$+\int_\sigma\left[\frac{\partial E_y}{\partial t}\right]\left(\frac{\partial r}{\partial x}\cos ny - \frac{\partial r}{\partial y}\cos nx\right)\frac{d\sigma}{r}$$

$$+\int_\sigma\left[\frac{\partial H_z}{\partial t}\cos ny - \frac{\partial H_y}{\partial t}\cos nz\right]\frac{d\sigma}{r} + k^2\int_\sigma [V]\cos nx\frac{d\sigma}{r}.$$

De l'équation (1), transcrite au moyen des formules (4), (5), (6) et en remplaçant P_1, t_1 par P, t, on déduit la forme suivante du vecteur $\mathbf{E}(P, t)$:

$$(7)\qquad \mathbf{E}(P, t) = \frac{\partial \mathbf{e}(P, t)}{\partial t} - \mathrm{rot}_P\mathbf{h}(P, t) + k^2\mathbf{a}(P, t) + \mathbf{grad}_P\varphi(P, t),$$

où les fonctions auxiliaires sont définies par

$$(8)\quad 4\pi\mathbf{a}(P, t) = -k^2\int_{\mathcal{S}}\mathbf{A}^{(0)}\frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0}d\mathcal{S} - k^2\int_\sigma d\sigma\int_0^{t_1-r}V.\mathbf{n}\frac{I_1(\rho)}{\rho}dt - \int_\sigma [V.\mathbf{n}]\frac{d\sigma}{r},$$

$$(9)\quad 4\pi\mathbf{e}(P, t) = k^2\int_{\mathcal{S}}\mathbf{E}^{(0)}\frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0}d\mathcal{S} + k^2\int_\sigma d\sigma\int_0^{t_1-r}(\mathbf{H}\wedge\mathbf{n})\frac{I_1(\rho)}{\rho}dt + \int_\sigma [\mathbf{H}\wedge n]\frac{d\sigma}{r},$$

$$(10)\quad 4\pi\mathbf{h}(P, t) = -k^2\int_{\mathcal{S}}\mathbf{H}^{(0)}\frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0}d\mathcal{S}$$

$$+k^2\int_\sigma d\sigma\int_0^{t-r}(\mathbf{E}\wedge\mathbf{n})\frac{I_1(\rho)}{\rho}dt + \int_\sigma [\mathbf{E}\wedge\mathbf{n}]\frac{d\sigma}{r},$$

$$(11)\quad 4\pi\varphi(P, t) = -k^2\int_\sigma d\sigma\int_0^{t-r}(\mathbf{E}\times\mathbf{n})\frac{I_1(\rho)}{\rho}dt - \int_\sigma [\mathbf{E}\times\mathbf{n}]\frac{d\sigma}{r}.$$

Un calcul analogue nous donne

$$(12)\qquad \mathbf{H}(P, t) = -\frac{\partial \mathbf{h}(P, t)}{\partial t} - \mathrm{rot}_P\, \mathbf{e}(P, t) + k^2\, \mathbf{b}(P, t) + \mathbf{grad}_P\, \psi(P, t)$$

$$(13)\qquad \mathbf{A}(P, t) = -\frac{\partial \mathbf{a}(P, t)}{\partial t} - \mathrm{rot}_P\, \mathbf{b}(P, t) - \mathbf{e}(P, t) + \mathbf{grad}_P\, \chi(P, t),$$

où

$$(14)\qquad 4\pi\, \mathbf{b}(P, t) = k^2 \int_\sigma d\sigma \int_0^{t-r} (\mathbf{A} \wedge \mathbf{n}) \frac{I_1(\rho)}{\rho}\, dt + \int_\sigma [\mathbf{A} \wedge \mathbf{n}] \frac{d\sigma}{r},$$

$$(15)\qquad 4\pi\, \psi(P, t) = -k^2 \int_\sigma d\sigma \int_0^{t-r} (\mathbf{H} \times \mathbf{n}) \frac{I_1(\rho)}{\rho}\, dt - \int_\sigma [\mathbf{H} \times \mathbf{n}] \frac{d\sigma}{r},$$

$$(16)\qquad 4\pi\, \chi(P, t) = -k^2 \int_S V^{(0)} \frac{I_1(\rho_0)}{\rho_0}\, dS - k^2 \int_\sigma d\sigma \int_0^{t-r} (\mathbf{A} \times \mathbf{n}) \frac{I_1(\rho)}{\rho}\, dt - \int_\sigma [\mathbf{A} \times \mathbf{n}] \frac{d\sigma}{r}.$$

Enfin, on obtient $V(P, t)$ par la relation [groupe (1)]

$$(17)\qquad V(P, t) = \frac{1}{k^2}\, \mathrm{div}_P\, \mathbf{E}(P, t).$$

(*) Séance du 23 mai 1956.

(1) A. Tonolo, *Rend. del Sem. matem. Univ. di Padova*, Anno IV, 1933. Partant d'une fonction générique $f = f(P, t)$ on note $[f]$ la fonction qu'on en tire en remplaçant t par $t - r$, à savoir $[f] = f(P, t - r)$.

MÉTROLOGIE. — *Sur l'exactitude de la périodicité des éclairs utilisés pour la mesure de l'accélération due à la pesanteur g.* Note (*) de MM. **Paul Devaux**, **Åke Thulin** et **Jacques Trognon**, présentée par M. André Danjon.

A la suite des contrôles décrits dans cette Note, on pense que l'intervalle de temps entre les éclairs produits est reproductible et connu à mieux que 0,1 μs.

Nous avons effectué des contrôles sur une installation de production d'éclairs pour la cinématographie. Cette installation nouvelle, schématisée à la figure 1, est actuellement utilisée au Bureau International des Poids et Mesures pour une deuxième série de mesures absolues de l'accélération due à la pesanteur par la méthode de la chute d'une règle divisée (1), (2). Les éclairs sont synchronisés par un oscillateur à quartz de fréquence 100 kHz. La détermination exacte de cette fréquence résulte de comparaisons avec l'émetteur de Droitwich, dont les corrections de fréquence sont fournies par l'Observatoire de Greenwich.

Les éclairs, produits par la décharge d'un condensateur de 0,01 μF chargé à 14 kV dans un tube à krypton, sont commandés par un circuit

comportant un thyratron à hydrogène. Leur durée efficace, mesurée par photographie à l'aide d'un miroir tournant, est de l'ordre de 0,2 μs. Leur fréquence de 100 Hz est obtenue à partir de l'oscillateur à quartz par l'intermédiaire d'un démultiplicateur électronique à bascules comportant trois décades. La durée de la cinématographie (environ 0,5 s) est limitée par une porte électronique placée avant le démultiplicateur et actionnée par des contacts fixés sur le tambour porte-film. L'ensemble de l'appareillage électronique, sauf l'oscillateur, a été réalisé par les soins du Laboratoire Central de l'Armement.

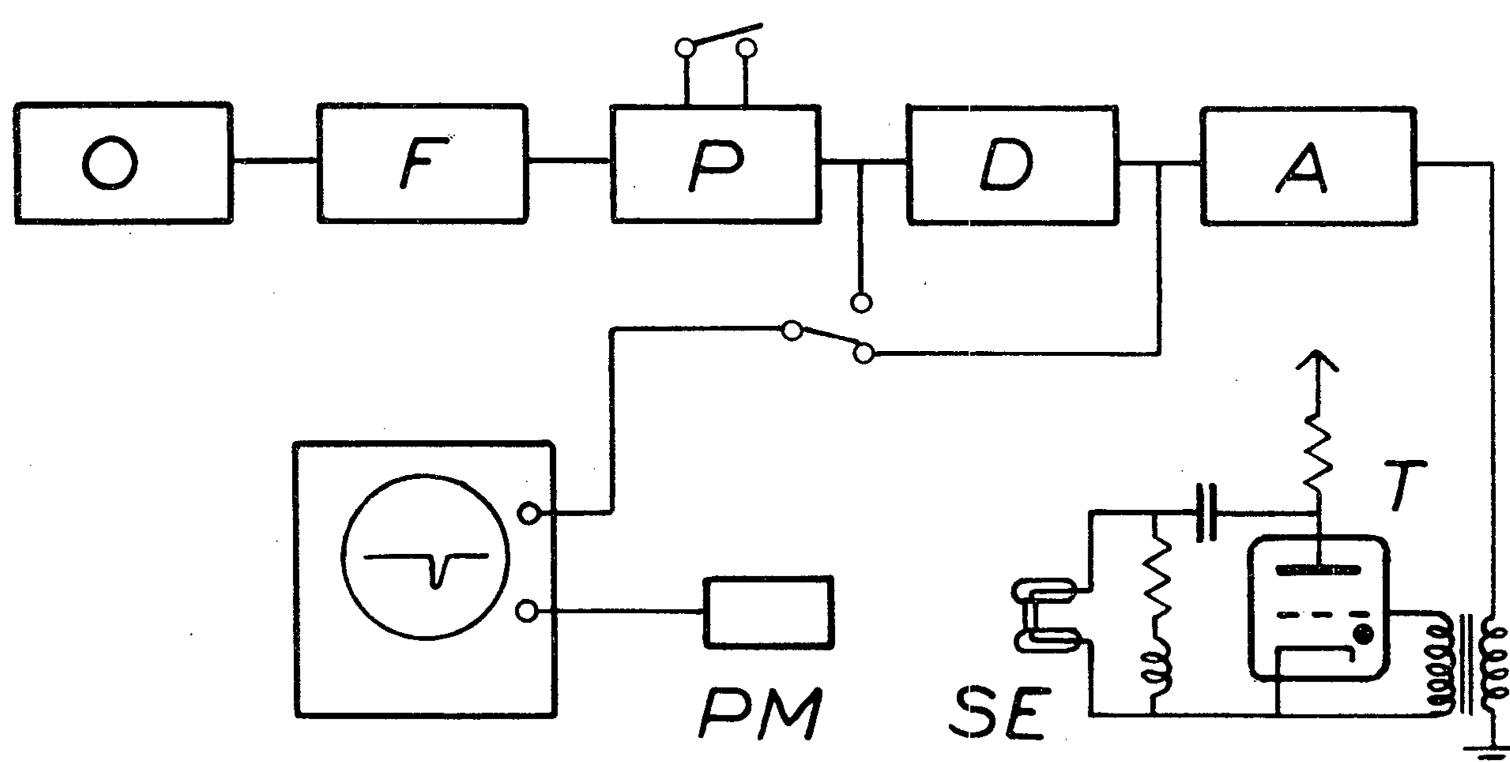


Fig. 1.
O, oscillateur à quartz; F, formeur d'impulsions; P, porte électronique; D, démultiplicateur d'impulsions A, amplificateur de puissance; PM, photomultiplicateur; SE, source éclair; T, thyratron 5 C 22.

Bien que la fréquence moyenne des éclairs soit connue avec une exactitude suffisante, on pourrait craindre des retards variables dans le déclenchement de chacun d'eux, car le temps d'ionisation du thyratron n'est pas négligeable. Une telle dispersion de phase pourrait aussi provenir du démultiplicateur. Pour vérifier si ces craintes étaient justifiées, nous avons employé un appareillage simple : un oscillographe à rayons cathodiques « Tektronix » avec un balayage de 0,5 μs/cm relié à un photomultiplicateur qui reçoit la lumière des éclairs. Le balayage de l'oscillographe était déclenché par les impulsions électriques sortant du démultiplicateur. L'écran de l'oscillographe était photographié pendant 0,5 s; chaque oscillogramme enregistrait donc 50 éclairs. Sur ces photographies nous avons mesuré la largeur du trait représentant la montée de ce groupe d'impulsions et nous l'avons comparée à la largeur du tracé d'un balayage unique. Ceci ne permet pas de déterminer les écarts de phase de chaque éclair mais seulement leur dispersion maximum.

Cette méthode a l'avantage d'utiliser un équipement commercial, mais a le défaut d'incorporer dans le déclenchement du balayage de l'oscillographe des incertitudes qui tendent à augmenter la dispersion. Néanmoins, la dispersion globale ainsi mesurée ne dépasse pas $\pm$ 0,05 μs.

Le procédé ne permet pas de mesurer exactement le retard total, sans importance d'ailleurs pour la mesure de *g*, entre l'impulsion électrique et l'éclair, car le retard observé à l'oscillographe varie suivant le réglage du niveau de déclenchement de son balayage. Il peut cependant être estimé à environ 1,5 μs.

Nous avons répété ce contrôle en utilisant, pour déclencher le balayage, les impulsions de fréquence 100 kHz à l'entrée du démultiplicateur. Il y avait alors mille fois plus de balayages que d'éclairs. Malgré la lumière parasite qui en résulte, il a été possible de constater que le démultiplicateur n'augmente pas la dispersion indiquée ci-dessus.

Ainsi, grâce aux précautions prises pour assurer un maximum de stabilité de phase dans la formation des impulsions à partir de la tension sinusoïdale émanant de l'oscillateur à quartz, grâce à la précision meilleure que 10^{-7} avec laquelle est déterminée sa fréquence, l'appareillage adopté pour la mesure de *g* permet de réaliser, comme nos essais l'ont montré, une précision absolue meilleure que 0,1 μs dans la connaissance des intervalles de temps.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) C. Volet, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 373.

(2) C. Volet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 442.

ACOUSTIQUE. — *Sur l'état transitoire résultant de l'ébranlement d'une corde par l'archet.* Note (*) de M. **Benjamin Bladier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Utilisant la technique qui nous a servi pour l'étude du régime vibratoire stationnaire d'une corde (1), (2), on a étudié les phénomènes transitoires qui amènent la corde, initialement au repos, jusqu'à ce régime stationnaire.

La corde filée sur boyau, ut_1 de violoncelle accordée sur 66 Hz et montée sur des chevalets en plomb, est attaquée à 25 mm du chevalet par un archet circulaire en ébonite (roue de vielle) de 12 mm de largeur, colophané en permanence. La vitesse de l'archet et la force que celui-ci exerce sur la corde sont respectivement de 120 mm/s et de 200 g. Le relevé de la vitesse de vibration se fait au milieu de la corde.

Nous avons cherché tout d'abord à connaître si ces phénomènes transitoires étaient bien reproductibles. Plusieurs expériences effectuées dans les mêmes conditions sur une même corde ont montré des fluctuations de la durée du

transitoire. Le résultat de ces mesures, obtenues avec une humidité relative constante de 55 %, est donné par le tableau ci-après :

Nombre de mesures effectuées.	Archet. Force (g).	Vitesse (mm/s).	Durée du transitoire en seconde. Marge (*).	Moyenne.
52	1000	150	1,1 à 2,5	1,8
52	1000	120	1,1 1,9	1,51
52	1000	90	0,7 1,7	1,13
52	1000	60	0,5 1,3	0,9
52	600	150	1,7 3,3	2,28
52	600	120	1,3 2,5	1,76
52	600	90	0,9 2,1	1,39
52	600	60	0,7 1,3	0,95
104	200	150	2,5 4,9	3,4
104	200	120	1,9 3,9	2,82
104	200	90	1,7 3,3	2,32
104	200	60	1,1 2,5	1,75

(*) Différence entre les mesures extrêmes de la distribution.

En valeur absolue la dispersion des mesures autour de la moyenne est d'autant plus grande que la moyenne est plus élevée; mais sa valeur relative n'est pas très différente dans toutes les conditions expérimentales.

En ce qui concerne l'évolution des phénomènes périodiques qui composent l'état transitoire, le détail de leur forme mouvante au cours du temps (*fig.* 1) est sensiblement reproductible si, sur les enregistrements comparés, les durées des transitoires sont du même ordre.

La durée de l'état transitoire augmente d'une part, lorsque la pression de l'archet diminue et, d'autre part, lorsque la vitesse de l'archet croît.

Dans les limites de nos expériences la durée de l'état transitoire est une fonction sensiblement linéaire de la vitesse de l'archet; l'influence de cette vitesse paraît d'ailleurs d'autant plus faible que la pression de l'archet est plus grande.

La figure 1 (de *a* à *i*) représente quelques-uns des aspects de l'état transitoire pendant son évolution. Sur le haut des tracés sont inscrits des repères chronologiques de 1/1000e de seconde. L'analyse harmonique a été effectuée chacune pour des périodes située au-dessus du trait ponctué.

Sur la figure 1 en *a* la corde au repos reçoit une première impulsion dont la durée d'environ 1 ms (correspondant à H_{15}) est légèrement supérieure à celles des dentelures (0,8 ms correspondant à H_{17}). Après cette première phase, où la période n'est pas très bien marquée et le phénomène quelque peu erratique, il y a une ébauche périodique en *b* d'où se détache, semblable à l'impulsion initiale, une première impulsion dirigée vers le haut; puis en *c* une deuxième impulsion située au milieu de la période et dirigée vers le bas. A ces impulsions qui croissent en amplitude viennent s'en ajouter d'autres : tout d'abord vers le

haut en d puis vers le bas en e; modifiant ainsi graduellement la durée de l'impulsion initiale et la forme du phénomène périodique (*fig.* 1, f, g, h), pour finalement arriver à former le créneau du régime stationnaire de la phase finale en i.

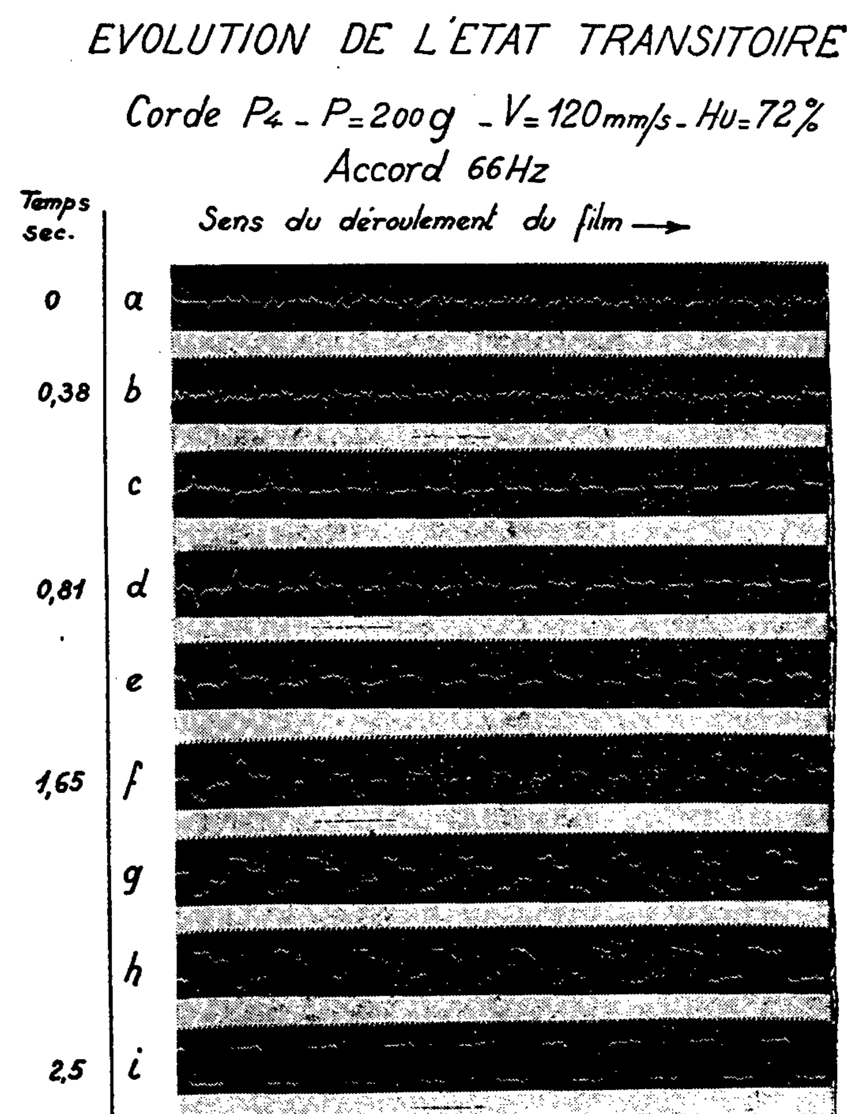


Fig. 1.

La figure 2 donne les spectres aux temps $t = 0{,}38$, $0{,}82$, $1{,}65$ et $2{,}5$ s, après l'ébranlement de la corde. Au temps $t = 0{,}38$ s les composantes principales

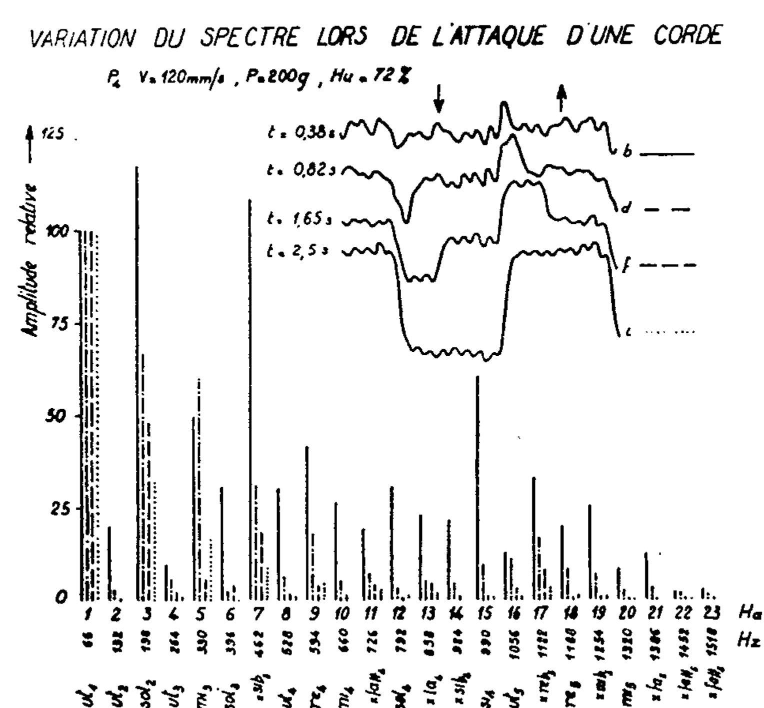


Fig. 2.

sont : H_3 sol_2 ; H_5 mi_3 ; $H_7 \simeq$ si $\flat_3$; et sur la pointe ; H_{15} si_4 ; $H_{17} \simeq$ ré $\flat_5$; H_{18} $ré_5$ et $H_{19} \simeq$ mi $\flat_5$. Au temps $t = 0,82$ s il y a un très net appauvrissement du timbre (H_5 seul reste important) ; le timbre au temps 1,65 s est encore un peu plus pauvre, et ainsi jusqu'à la phase finale $t = 2,5$ s.

D'une façon générale, le régime stationnaire a un timbre plus pauvre que la période transitoire. Au cours de celle-ci le milieu de la corde n'est pas exactement un nœud de vibration pour tous les harmoniques pairs : résultat déjà signalé pour le régime stationnaire (1), (2).

Pour chacun des phénomènes analysés, aussi bien dans l'état transitoire que dans le régime stationnaire, on a déterminé les phases des composantes ; il n'a été possible de dégager de loi ni en ce qui concerne les groupements des phases des différentes composantes à un instant donné ni en ce qui concerne leur variation dans le temps. Peut-être de telles lois apparaîtraient-elles si le nombre de périodes analysées était notablement plus grand.

L'énergie de la vibration croît pendant la période transitoire : d'environ 3 % de la valeur finale ($t = 2,5$ s) au temps $t = 0,38$ s, elle passe à 10 % pour $t = 0,82$ s, puis à 40 % pour $t = 1,65$ s. Le rapport de l'énergie de chacun des harmoniques à l'énergie totale montre que :

a. sur les fondamentaux l'énergie croît en fonction du temps ;

b. elle décroît sur les harmoniques plus particulièrement sur H_3, 7, 9 et 11.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) B. Bladier, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 570 ; **240**, 1955, p. 1868.

(2) B. Bladier, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, p. 65-67 S ; **16**, 1955, p. 108-110 S.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Contribution à l'étude de la mobilité des porteurs dans* InSb. Note de M. **Jean Tavernier**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Introduction. — Les mesures furent effectuées sur un échantillon de type P tel que la température d'inversion de son effet Hall soit voisine et inférieure à la température ambiante. La conséquence de cette caractéristique est que la variation de la constante de Hall en fonction du champ magnétique appliqué à la température ambiante présente un point d'annulation avec inversion de signe.

Ce phénomène ne peut s'expliquer qu'en admettant une variation de la mobilité des porteurs en fonction du champ magnétique. Pour ce faire, nous avons été conduit à étudier les variations de la résistivité et de la constante de Hall de l'échantillon en fonction de la température.

2. Effet Hall : $R = f(1/T)$. — Le réseau de courbes (*fig.* 1) représentant les variations de la constante de Hall R en fonction de l'inverse de la tempé-

rature $1/T$ pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué H, permet de déterminer :

a. Concentration des impuretés : N. — Pour les faibles valeurs de T :

$$R_0 = \frac{315\pi}{512\,eN} \qquad \text{soit} \quad N = 8{,}3 . 10^{17}\ \text{cm}^{-3}.$$

b. Rapport des mobilités : $b = \mu_n/\mu_p$. — *Première méthode* (1). — On montre que la valeur maxima de R vérifie :

$$\frac{8 \times 315}{3 \times 512}\,\frac{R_{max}}{R_0} = \frac{(b-1)^2}{4b}\ \text{d'où } b.$$

Deuxième méthode (2). — En supposant toutes les impuretés ionisées à la température de l'expérience, on montre que b est solution de l'équation :

$$\left[\frac{T_0}{T_m}\right]^3 \exp\frac{E}{k}\left[\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_0}\right] = \frac{b}{(b+1)^2},$$

E, énergie d'ionisation extrapolée à 0° K (0,27 eV);
T_0, température correspondant à l'annulation de l'effet Hall;
T_m, température correspondant au maximum de l'effet Hall;

Ces deux méthodes conduisent aux résultats suivants :

H (gauss).	b (1re méthode).	b (2e méthode).
1 000	78	75
5 000	60	61
10 000	50	53
15 000	43	41

c. Concentrations des porteurs à la température ambiante ($T_1 = 293°$ K). — p et n sont solutions du système

$$p - n = N, \qquad np = AT^3 \exp - \frac{E}{kT}.$$

Pour les faibles champs (H = 1 000 gauss) l'annulation de l'effet Hall se produit pour $T_0 = 263°$ K, on a donc alors $n_0 = 1{,}4 . 10^{14}$ cm^{-3} puisque $nb^2 - p = 0$. Donc p et $-n$ vérifient

$$X^2 - NX - n_0 p_0 \left[\frac{T_1}{T_0}\right]^3 \exp\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = 0,$$

ce qui donne

$$n = 6{,}5 . 10^{14}\ \text{cm}^{-3}, \qquad p = 8{,}3 . 10^{17}\ \text{cm}^{-3}.$$

En utilisant la valeur de la constante de Hall R = — 30 cm³/C; à la température ambiante, les équations

$$R = -\frac{3\pi}{8e}\,\frac{nb^2 - p}{(nb+p)^2} \qquad \text{et} \qquad n = p - N$$

donnent à nouveau

$$n = 6{,}5 . 10^{14}\text{cm}^{-3}.$$

3. Résistivité : $\rho = f(1/T)$ (*fig.* 2). — Pour les températures suffisamment élevées ρ varie comme $A \exp + (E/2kT)$. La pente de la courbe $\operatorname{Log}\rho$ en fonction de $1/T$ donne $E = 0{,}27$ eV.

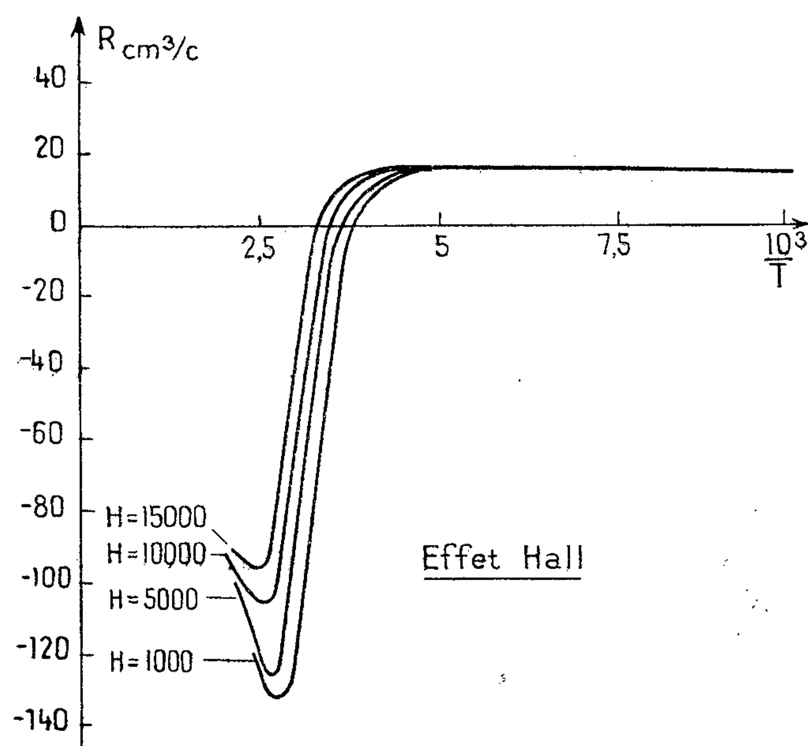


Fig. 1.

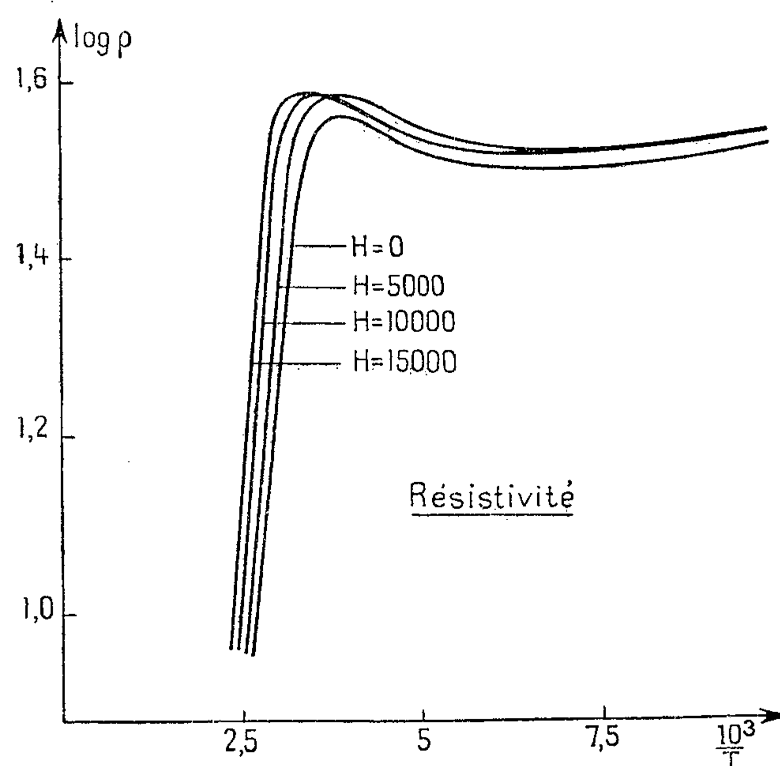


Fig. 2.

D'autre part nous avons $R/\rho^2 = -(3\pi e/8)\mu_p^2(nb^2 - p)$ ce qui permet de déterminer μ_p à la température ambiante (pour $H = 1\,000$ gauss) :

$$\mu_p = 220 \text{cm}^2/\text{v. s.}, \qquad \mu_n = 17\,300 \text{ c}^2\text{m/v. s.}$$

D'autre part on notera que la résistivité présente son maximum au voisinage de la température ambiante

$$\rho_{\max} = 40 \text{ m}\,\omega.\text{cm}.$$

4. Effet Hall et résistivité en fonction du champ magnétique (*fig.* 3). — Les mesures effectuées à la température ambiante (20°C) montrent que pour

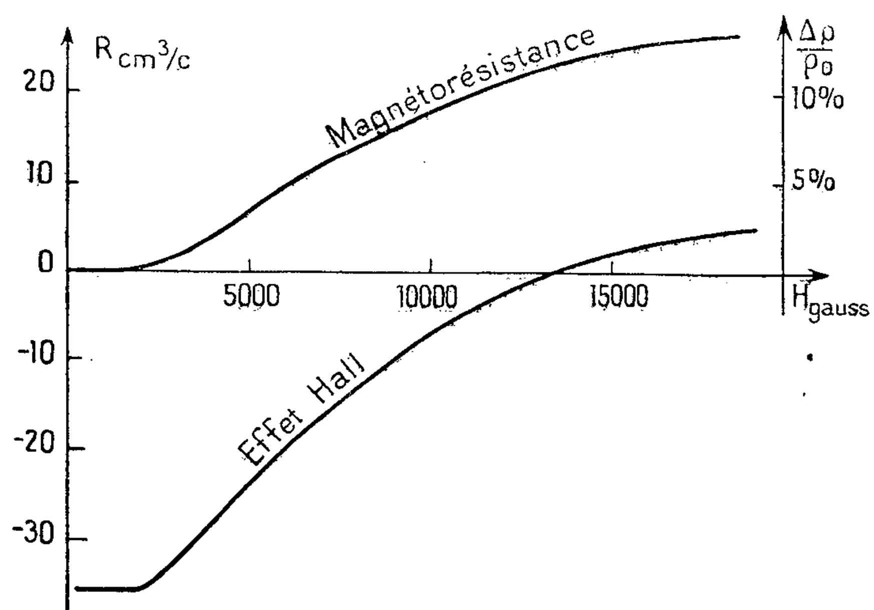


Fig. 3.

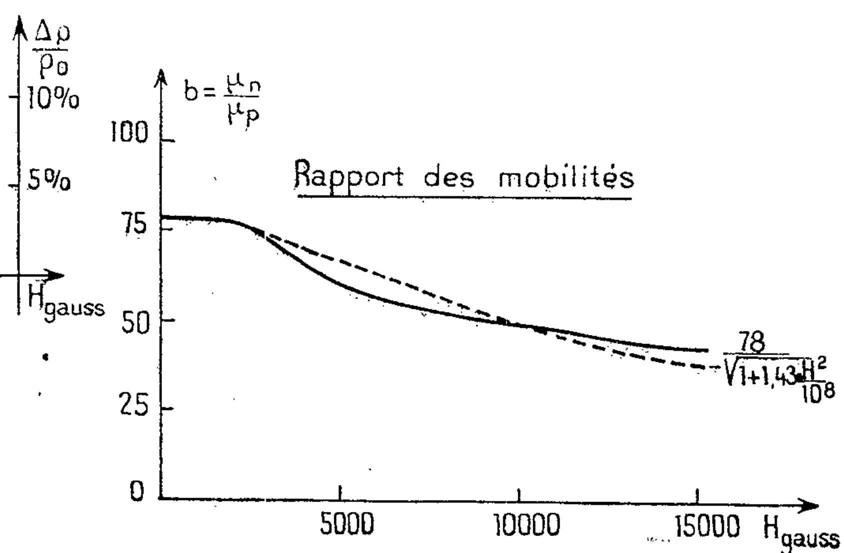


Fig. 4.

$H = 14\,000$ gauss la constante de Hall s'annule. Ceci impose que b soit une fonction décroissante du champ magnétique H; donc : μ_n décroît beaucoup

plus rapidement que μ_p avec H. Le rapport des masses effectives trous à électrons étant de l'ordre de 6, nous pouvons admettre que μ_p reste pratiquement constant.

Si nous approximons les variations de b avec H par une fonction de la forme : $f = b_0/\sqrt{1+a\mathrm{H}^2}$, nous trouvons $b = 78/\sqrt{1+1,43.10^{-8}\mathrm{H}^2(\mathrm{gauss})}$ (*fig.* 4). Ce qui représente donc sensiblement les variations de μ_n avec H.

Cette approximation donne pour la valeur du champ correspondant à l'annulation de l'effet Hall : H = 15 500 gauss la valeur expérimentale étant 14 000 gauss.

Pour les très grandes valeurs de H, R tend vers $3\pi/8ep = 8,5\ \mathrm{cm}^3/\mathrm{C}$, valeur en bon accord avec l'expérience.

(*) Séance du 28 mai 1956.

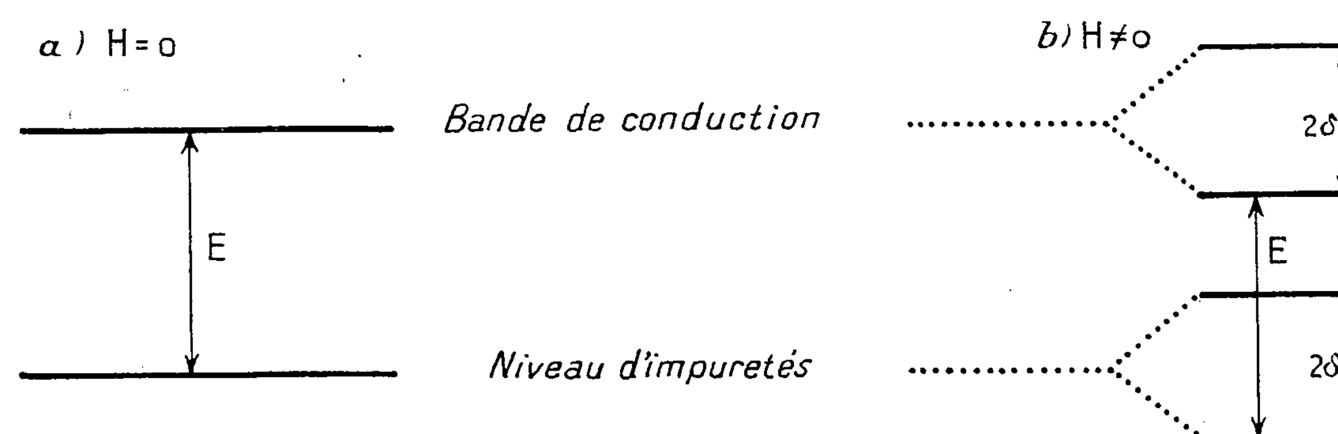
(1) R. G. Brenckenridge, R. F. Blunt, W. R. Hosler, H. P. R. Frederikse, H. J. Becker et W. Oshinsky, *Phys. Rev.*, 96, p. 571.

(2) P. Aigrain, C. Rigaux et J. M. Thuillier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1145.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Phénomène de magnétorésistance négative dans les semi-conducteurs*. Note (*) de Mlle **Claudette Rigaux** et M. **Jean-Marie Thuillier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Différents auteurs ont observé le changement de signe de la magnétorésistance dans l'antimoniure d'indium (1), (2). Cet effet, dû au dédoublement des niveaux d'énergie dans un champ magnétique, a été prévu théoriquement par Aigrain et Dugas en 1950 (3). Récemment Mackintosh (4) et Stevens (5) ont repris le calcul, mais ils ne tiennent pas compte du dédoublement des niveaux d'énergie des électrons dans la bande de conduction et ils appliquent incorrectement la statistique de Fermi-Dirac pour les électrons liés aux impuretés (6). Nous proposons l'interprétation suivante du phénomène.

Considérons un semi-conducteur de type n. On sait que la bande de conduction peut être remplacée par un niveau d'énergie unique comprenant 2M états, où $\mathrm{M} = (2\pi m^* k\mathrm{T}/h^2)^{3/2}$. Ce niveau est dédoublé par un champ magnétique en deux sous-niveaux contenant M états et distants de $2\delta = 2\mu\mathrm{H}$, où μ est le moment magnétique de l'électron. Le niveau d'impuretés est également dédoublé. D'où la représentation suivante des niveaux d'énergie :



On peut négliger la variation de l'énergie d'ionisation E, car, dans l'approximation hydrogénoïde, l'électron lié à l'impureté est dans un état *s*.

Nous envisagerons le cas d'impuretés susceptibles de libérer soit un, soit deux électrons; et dans la dernière alternative, nous négligerons la seconde ionisation. Évaluons le nombre de places libres et occupées dans chaque niveau :

Impuretés monovalentes. Places		Impuretés divalentes. Places	
libres.	occupées.	libres.	occupées.
$M - n_1 \simeq M$	n_1	$M - n_1 \simeq M$	n_1
$M - n_2 \simeq M$	n_2	$M - n_2 \simeq M$	n_1
x	y_1	u_1	v
x	y_2	u_2	v

Dans le cas des impuretés monovalentes, on peut montrer que le nombre total d'électrons dans la bande de conduction est indépendant du champ magnétique.

Cas des impuretés divalentes :

$$n_1 + n_2 = u_1 + u_2,$$

$$n_1 + n_2 + u_1 + u_2 + 2v = 2N \qquad \text{(N, nombre de centres d'impuretés)},$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{u_2}{u_1} = \exp\left(-\frac{2\delta}{kT}\right) = \alpha,$$

$$\frac{n_1 u_1}{Mv} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \beta.$$

On évalue le nombre d'électrons libres : $\nu = n_1 + n_2$.

Le calcul conduit au résultat suivant :

$$\nu = \frac{\beta MN}{\beta M + \frac{\alpha\nu}{(1+\alpha)^2}}.$$

En supposant le nombre d'impuretés ionisées faible et $\mu H \ll kT$,

$$\nu = 2\sqrt{\beta MN}\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)^2\right].$$

Les mesures de Fritzsche et Lark-Horovitz sur l'antimoniure d'indium ([3]) donnent pour $T = 2°,5$ K, $\Delta\rho/\rho \sim 10^{-2}$, $H = 3\,500$ gauss. En supposant négligeable la magnétorésistance ordinaire, due à la diminution de mobilité,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\mu H}{kT}\right)^2 = -0,45.10^{-2}.$$

Cette interprétation du phénomène semble en accord raisonnable avec l'expérience.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) FRITZSCHE et LARK-HOROVITZ, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 400.

(2) FRITZSCHE, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 406.

(3) AIGRAIN, DUGAS et ETZEL, *Semiconducting materials*, p. 95.

(4) *Proc. Phys. Soc.*, B 69, 1956, p. 403.

(5) *Proc. Phys. Soc.*, B 69, 1956, p. 406.

(6) WILSON, *Theory of Metals*, p. 326.

MAGNÉTISME. — *La diminution des pertes par courant de Foucault dans les ferrites de manganèse-zinc par addition de calcium.* Note (*) de MM. **Charles Guillaud, Max Paulus** et **Roger Vautier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs montrent que du calcium introduit en faible proportion moléculaire diffuse de préférence dans les « joints de grains »; la résistivité des ferrites de manganèse-zinc est alors augmentée et les pertes par courants de Foucault abaissées.

Pour donner une explication valable des propriétés des ferrites de manganèse-zinc, nous avons été conduits à considérer que les deux milieux formant la structure granulaire de ces ferrites (cristallites ou « grains » et « joints de grains ») peuvent posséder des propriétés magnétiques et électriques très différentes (1).

Nous avons établi, pour les ferrites de manganèse-zinc, une relation entre la perméabilité initiale et la dimension des cristallites (1) : notre but est ici de montrer l'influence qu'exerce le calcium, qui diffuse de préférence dans les joints, sur les pertes par courants de Foucault de ces matériaux (1).

Si l'on mesure la résistivité électrique à l'intérieur des cristallites des ferrites de manganèse-zinc, par exemple entre deux pointes espacées de 2 μ (2), on constate que cette résistivité est très inférieure à celle que l'on obtient au passage d'un joint. En fait, dans la résistivité globale d'un ferrite de manganèse-zinc, la résistivité des joints de grains peut être prépondérante.

En utilisant cette propriété nous avons cherché à obtenir des ferrites qui, tout en conservant une haute perméabilité initiale et de faibles pertes par hystérésis et par traînage, possèdent tout particulièrement de très faibles pertes par courants de Foucault. Cette diminution des pertes par courants de Foucault est obtenue par l'introduction d'ions étrangers dans les joints de grains, ces ions étrangers ayant pour effet d'augmenter la résistivité des joints.

L'ion Ca^{+2} permet d'obtenir des ferrites satisfaisant aux conditions précédentes. Sa localisation a été étudiée par les méthodes suivantes :

a. Le calcium était introduit dans le mélange initial sous forme de radiocalcium 45. Des plaques très minces de ferrites à gros cristaux obtenus à partir de ce mélange d'oxydes contenant du radiocalcium étaient appliquées contre une émulsion photographique avec les précautions habituelles. Des temps d'exposition de l'ordre de un à deux mois ont permis d'obtenir des autoradiographies montrant que le radiocalcium 45 avait une densité de répartition plus importante dans les joints qu'au sein des cristallites.

b. En réduisant en poudre les ferrites, ces derniers se brisent de préférence aux joints de grains. Si alors on effectue des attaques chlorhydriques sur ces poudres, les premières attaques effectuées pendant des temps très courts, conduisent à une liqueur dont la concentration en calcium est plus élevée que celle trouvée dans les liqueurs résultant d'attaques de plus longue durée.

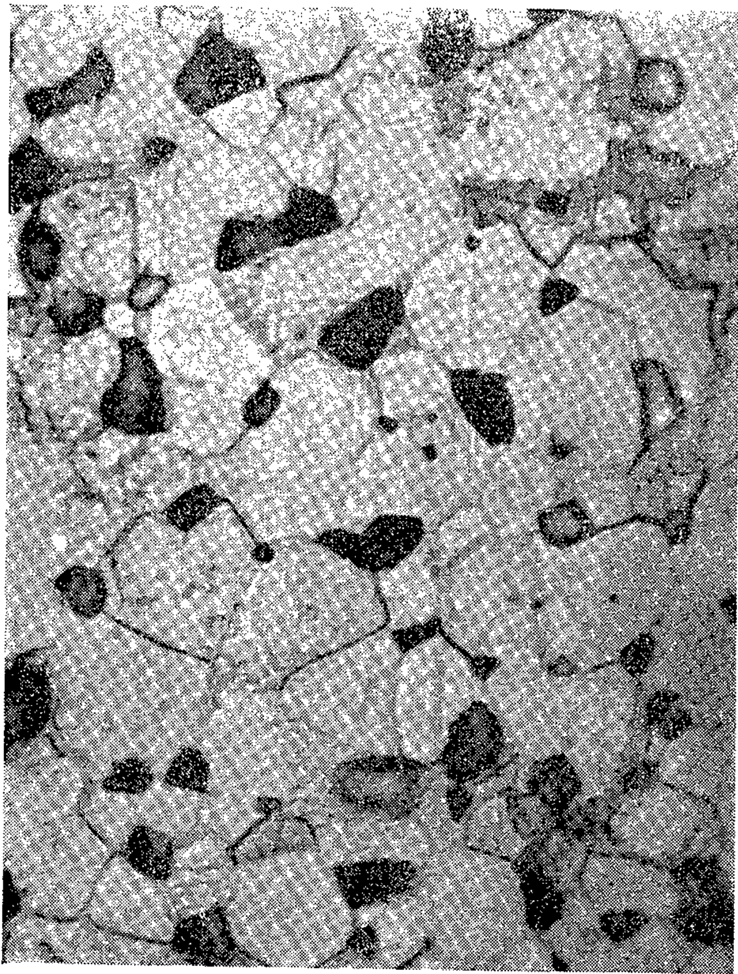


Fig. 1 *a*.

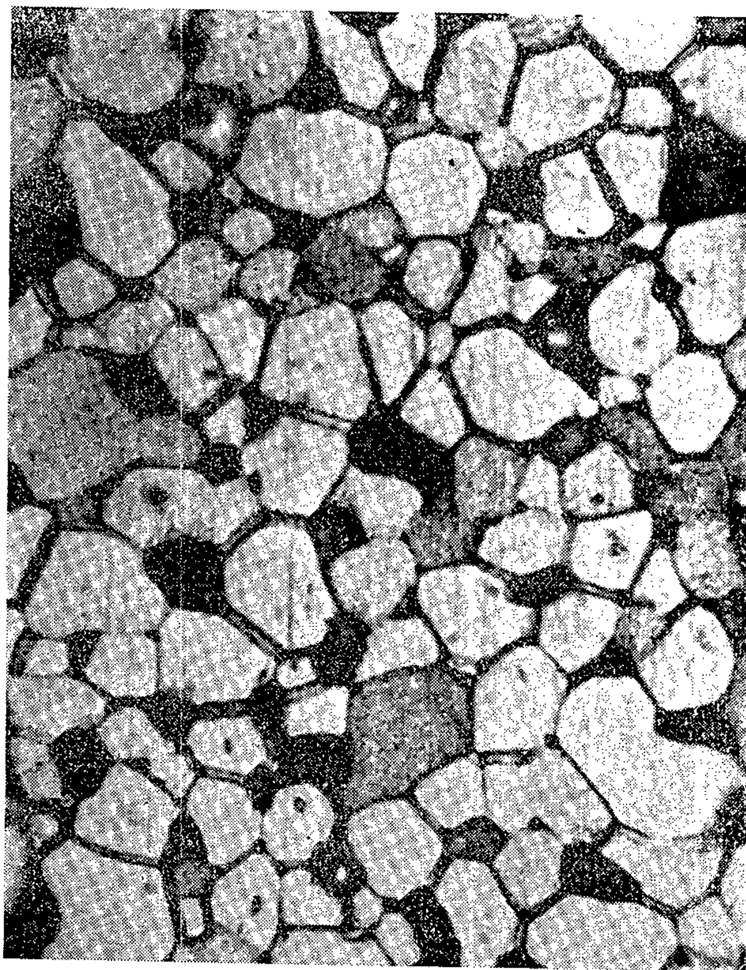


Fig. 1 *b*.

Grossissement × 2 000.

a. sans calcium; *b*. avec 0,30 % en molécule de calcium.

La figure 1 met bien en évidence cette propriété, elle représente les surfaces polies et attaquées de deux ferrites, le ferrite (*a*) ne contient pas de calcium, le ferrite (*b*) en contient 0,3 % en molécule. Les conditions de polissage et d'attaque ont été les mêmes sur les deux échantillons.

La structure granulaire apparaît nettement et l'on observe sur le ferrite (*b*) des joints beaucoup plus marqués.

Pour étudier l'action du calcium sur la perméabilité initiale et les pertes nous avons préparé des ferrites à partir de mélanges d'oxydes contenant : 53 % de Fe_2O, 28 % de l'oxyde de manganèse compté en MnO, 19 % de ZnO. Après traitement thermique convenable, dans une atmosphère pauvre en oxygène, afin d'obtenir la stœchiométrie (environ 50 % de Fe_2O_3, les autres ions bivalents étant Mn_2^+, Zn^{2+}, Fe^{2+}) la température et le temps de cuisson ont été adaptés afin d'obtenir des structures granulaires équivalentes (même dimension des cristallites). Les échantillons étudiés ne différaient donc que par la quantité de calcium introduite.

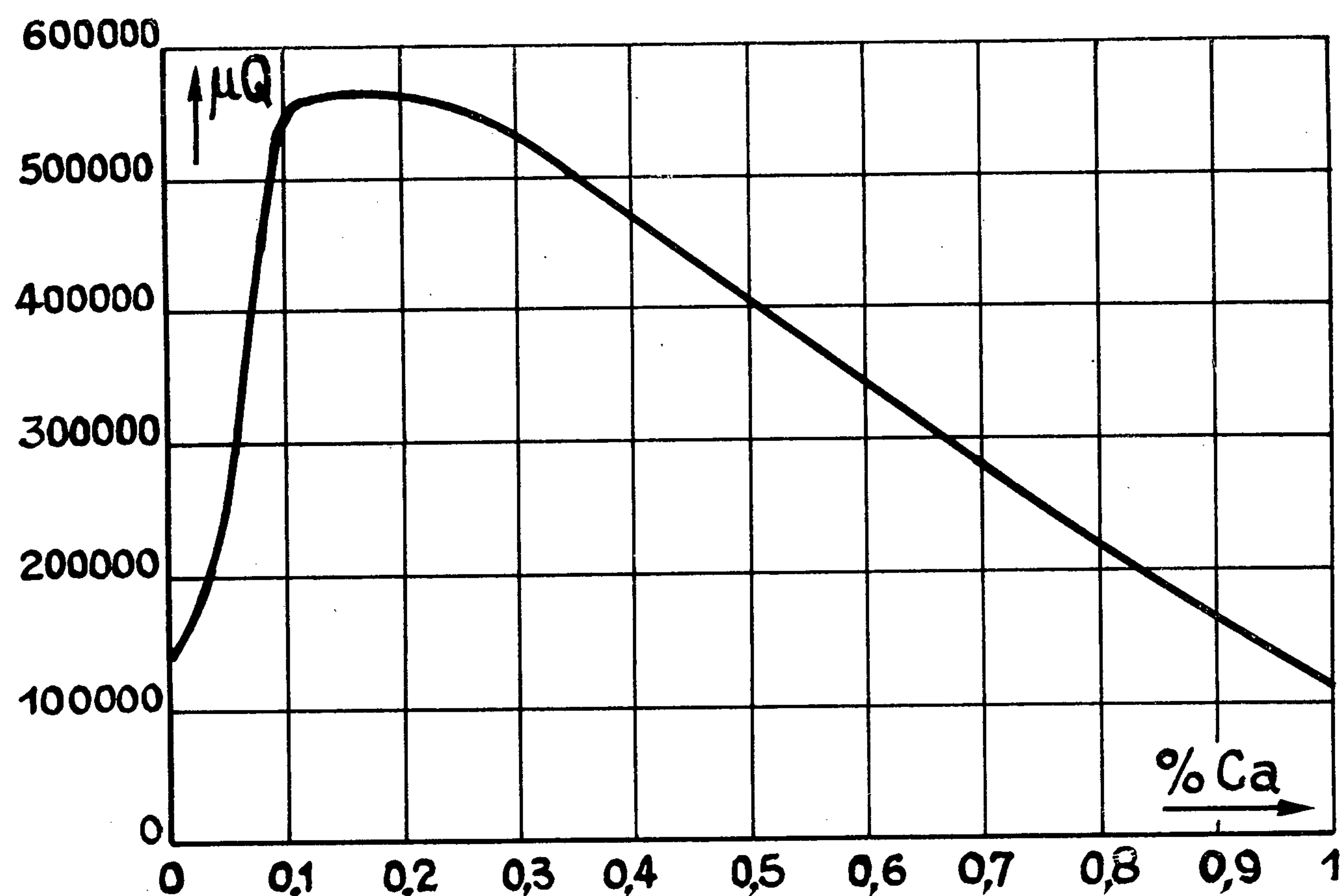


Fig. 2.

Ce calcium dont la vitesse de diffusion est grande au moment de la formation du ferrite, a été introduit soit sous forme de CO_3Ca dans le mélange initial, soit sous forme d'une co-précipitation d'oxalate de manganèse et de calcium transformé ensuite en oxydes. Les teneurs en calcium ont varié de 0 à 1 % moléculaire; au-delà de cette limite, l'action du calcium n'est pratiquement plus intéressante.

Pour caractériser les propriétés des ferrites, nous avons utilisé le produit μQ, de la perméabilité initiale μ par le facteur de qualité $Q = L\omega/R$.

Les valeurs de Q ont été déterminées à 40 000 c/s et pour un champ magnétique très faible.

La figure 2 traduisant les résultats obtenus met bien en évidence l'action remarquable du calcium. Les pertes par courants de Foucault peuvent être inférieures au dixième des pertes par courants de Foucault des ferrites témoins sans calcium, sans que les pertes par hystérésis et par traînage soient augmentées, la perméabilité restant élevée.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) CH.-L. GUILLAUD, *Perfectionnement aux matériaux ferromagnétiques du genre ferrite* (Brevet français n° 1 110 334).

(2) R. VAUTIER, *Un micromanipulateur de construction simple* (*Journal des Recherches du C. N. R. S.*, n° 31, juin 1955).

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Relaxation quadrupolaire dans les liquides en résonance nucléaire magnétique.* Note de M. **JOSEPH SEIDEN**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu en résonance nucléaire magnétique qu'en l'absence d'impuretés paramagnétiques, la relaxation des noyaux de spin $I > 1/2$ s'effectue principalement par l'intermédiaire du couplage de leur moment quadrupolaire Q avec le gradient fluctuant $V^{(m)}(t)$ de champ électrique à l'endroit de ces noyaux. La théorie de cette relaxation quadrupolaire dans un liquide isotrope a déjà été abordée plusieurs fois. Dans le cas où $I = 1$, Bloembergen donne une formule pour le temps T_1, mais elle n'est pas satisfaisante. Wangsness et Bloch obtiennent pour un liquide très peu visqueux une expression de T_1 en fonction des niveaux quantiques du liquide en mouvement, mais ceux-ci sont pratiquement inconnus. Y. Ayant calcule l'élargissement $1/T_2$ dû aux interactions quadrupolaires dans un liquide très peu visqueux où $T_1 = T_2$, mais se borne à donner T_2 en fonction des densités spectrales qu'on pourrait calculer en adoptant un modèle pour les mouvements moléculaires. Nous présentons ici une théorie plus complète de la relaxation quadrupolaire dans les liquides isotropes, englobant en particulier les liquides légèrement visqueux pour lesquels $T_1 \neq T_2$. Les calculs sont assez longs, mais sans difficulté.

1. L'hamiltonien du problème est $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_q(t)$ avec

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma\hbar H_0 I_z = \hbar\omega_0 I_z, \qquad \mathcal{H}_q(t) = \sum_{m=-2}^{2} V^{(m)}(t)\, I^{(-m)}$$

où

$$V_0 = AV_{zz}, \quad V^{(\pm 1)} = A[V_{xz} \pm iV_{yz}], \quad 2V^{(\pm 2)} = A[V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}]$$
$$I_0 = 3I_z^2 - I(I+1), \quad I^{(\pm 1)} = I_z I^{\pm} + I^{\pm} I_z, \quad I^{(\pm 2)} = (I^{\pm})^2$$
$$I^{\pm} = I_x \pm iI_y, \quad A = \frac{eQ}{4I(2I-1)}.$$

Les dérivées V_{xx}, V_{xy}, ..., V_{zz} sont repérées dans un système d'axes fixes $Oxyz$. Du fait du mouvement brownien, l'énergie de couplage quadrupolaire $\mathcal{H}_q(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire du temps. Nous désignerons par $P_{m \to n} \approx P_{n \to m} = P_{m,n}$ les probabilités par unité de temps des transitions induites par $\mathcal{H}_q(t)$ entre les niveaux m et n de $\mathcal{H}_0$:

$$P_{m,m-1} = \frac{1}{\hbar^2} |(m | I^{(1)} | m-1)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{V^{(-1)}(0)[V^{(-1)}(t)]^*} e^{-i\omega_0 t} dt,$$
$$P_{m,m-2} = \frac{1}{\hbar^2} |(m | I^{(2)} | m-2)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{V^{(-2)}(0)[V^{(-2)}(t)]^*} e^{-2i\omega_0 t} dt.$$

2. Pour évaluer ces expressions, nous adopterons pour les mouvements moléculaires le modèle de Debye, déjà utilisé par Blœmbergen, Purcell et Pound dans leur théorie de la relaxation spin-spin. Nous supposerons

a. que le gradient $V^{(m)}$ est de révolution autour d'un axe $O'z'$ lié à la molécule en mouvement. $O'z'$ sera repéré par deux angles polaires $(\theta, \varphi = \Omega)$ relativement à $Oxyz$.

b. que la probabilité $f(\Omega_0, \Omega, t)$ que $O'z'$ occupe la position (Ω) à l'instant t, sachant qu'à $t = 0$, il occupait la position (Ω_0), est donnée par

$$(1) \qquad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{D}{a^2} \Delta f = \frac{kT}{8\pi\eta a^3} \Delta f,$$

où η est la viscosité du liquide et a le « rayon » des molécules assimilées à de petites sphères. On remarquera que les mouvements de translation des molécules ne contribuent pas à la relaxation. Il vient

$$V^{(-1)} = -AV_{z'z'} \sqrt{\frac{6\pi}{5}} Y_{21}(\Omega), \qquad V^{(-2)} = AV_{z'z'} \sqrt{\frac{6\pi}{5}} Y_{22}(\Omega), \qquad V_{z'z'} = \frac{\partial^2 V}{\partial z'^2},$$

d'où

$$\overline{V^{-1}(0)[V^{-1}(t)]^*} = \sum_{lm} \iint d\Omega_0\, d\Omega\, A^2 V_{z'z'}^2 \frac{6\pi}{5} Y_{21}(\Omega_0) Y_{21}^*(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega_0) Y_{lm}(\Omega) e^{-\frac{D}{a^2} l(l+1) t}$$
$$= \frac{6\pi}{5} A^2 V_{z'z'}^2 e^{-\frac{6Dt}{a^2}} = \overline{V^{(-2)}(0)[V^{(-2)}(t)]^*}.$$

3. Nous traitons maintenant deux cas particuliers

a. $I = 1$. Il y a un seul temps de relaxation donné par

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\pi}{10\hbar^2} e^2 Q^2 V_{z'z'}^2 \tau_c \left[\frac{1}{1 + \tau_c^2 \omega_0^2} + \frac{4}{1 + 4\tau_c^2 \omega_0^2} \right],$$

où τ_c, temps de corrélation des fluctuations du gradient, est égal à

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} = \frac{a^2}{6D}.$$

b. $I = 3/2$. C'est le cas le plus intéressant; il y a maintenant deux temps [1] de relaxation $T_1^{(1)}$ et $T_1^{(2)}$ donnés par

$$\frac{1}{T_1^{(1)}} = \frac{2\pi}{5\hbar^2} e^2 Q^2 V_{z'z'}^2 \frac{\tau_c}{1+\tau_c^2\omega_0^2}; \qquad \frac{1}{T_1^{(2)}} = \frac{2\pi}{5\hbar^2} e^2 Q^2 V_{z'z'}^2 \frac{\tau_c}{1+4\tau_c^2\omega_0^2}.$$

Au cas où le liquide est très fluide ($\tau_c\omega_0 \ll 1$), il n'y a plus qu'un seul temps T_1 donné par

$$(2) \qquad \frac{1}{T_1^{(1)}} = \frac{1}{T_1^{(2)}} = \frac{2\pi}{5\hbar^2} e^2 Q^2 V_{z'z'}^2 \tau_c = \frac{1}{T_2}.$$

Mais pour un liquide légèrement visqueux ($\tau_c\omega_0 \sim 1$), $T_1^{(1)}$ et $T_1^{(2}$ sont nettement distincts, les équations macroscopiques de Bloch ne sont pas valables. En ce cas, la seule connaissance de $T_1^{(1)}$ et $T_1^{(2)}$ ne suffit pas à décrire la relaxation d'une grandeur macroscopique donnée, encore faut-il connaître les « poids statistiques » avec lesquels interviennent les deux temps. Ces poids dépendent des conditions initiales de non équilibre créées par le champ de radiofréquence excitateur. Analysons deux cas :

α. On sature la résonance, puis on revient à un niveau de radiofréquence très faible. L'évolution de l'énergie $E(t) = -\vec{M}(t)\vec{H}_0$ des spins vers sa valeur d'équilibre $E_0 = -\vec{M}_0\vec{H}_0$ est donnée par

$$E(t) - E_0 = N\frac{(\gamma\hbar H_0)^2}{kT}\left[\frac{e^{-\frac{t}{T_1^{(1)}}}}{4} + e^{-\frac{t}{T_1^{(2)}}}\right]$$

où N est le nombre total des spins.

β. On applique une impulsion de 180° afin de retourner le moment magnétique macroscopique $\vec{M}_0$, puis on étudie la relaxation par la technique des échos de spin. On a maintenant

$$E(t) - E_0 = 2N\frac{(\gamma\hbar H_0)^2}{kT}\left[\frac{e^{-\frac{\;}{T_1^{(1)}}}}{4} + e^{-\frac{t}{T_1^{(2)}}}\right].$$

4. La comparaison de (2) avec les résultats expérimentaux permettra d'apprécier la validité de la description des mouvements moléculaires à l'aide de l'équation de diffusion (1). De plus, $T_1^{(1)}$ et $T_1^{(2)}$ étant nettement distincts pour $\tau_c\omega_0 \sim 1$ et $I = 3/2$ et intervenant avec des poids statistiques (1/4 et 1, indépendants du modèle de Debye) de même ordre de grandeur, il est permis de penser que des mesures soignées mettront en évidence l'existence des deux temps T_1. En ordre de grandeur

$$T_1 \sim 10^{-2} \text{ à } 10^{-3} \text{ seconde}.$$

Notons enfin que pour $\tau_c \omega_0 > 1$, l'élargissement quadrupolaire de la raie devient considérable.

([1]) F. LURÇAT, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2402 et 2517.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la microstructure de l'acier sur le coefficient d'écrouissage n déterminé au cours de l'essai de traction dans l'intervalle* $E_{0,01}$ *et* $E_{0,2}$. *Relation possible de ce coefficient avec les phénomènes d'adaptation.* Note (*) de MM. **Georges Delbart** et **Fernand Maratray**, transmise par M. Albert Portevin.

Les auteurs montrent que le coefficient d'écrouissage n observé entre le seuil des déformations plastiques $E_{0,01}$ et la limite élastique $E_{0,2}$ varie avec la microstructure. Ils suggèrent que la valeur de ce coefficient pourrait intervenir dans l'établissement d'une liaison entre les caractéristiques de l'essai de traction et les phénomènes d'adaptation.

Une déformation résiduelle de 0,01 % peut pratiquement être considérée comme le seuil d'apparition des déformations plastiques, toutefois par suite de la difficulté de mesure des déformations aussi faibles, on adopte généralement une limite élastique conventionnelle correspondant à une déformation plastique de 0,1 ou 0,2 %.

La courbe efforts-déformations présente, pour les déformations comprises entre 0,01 et 0,2 % une allure parabolique (*fig.* 1) qui satisfait à la relation $\sigma = A\varepsilon^n$. L'anamorphose des courbes efforts-déformations dans des coordonnées logarithmiques donne des droites d'une pente égale à l'exposant n (*fig.* 2). Dans le domaine de déformation considérée, le coefficient n mesure à un facteur près le taux d'écrouissage.

Les valeurs du coefficient d'écrouissage et des limites $E_{0,01}$ et $E_{0,2}$ de différentes microstructures d'un acier à 0,4 % de C, 1 % de Mn, 1 % de Cr et 1,2 % de Si, obtenues par trempe classique à l'huile et revenu ou par trempe isotherme, sont les suivantes :

Structure micrographique.	n.	$E_{0,01}$ (kg/mm²).	$E_{0,2}$ (kg/mm²).	R (kg/mm²).
Martensite	0,140	85	134	202
» revenue à 300°	0,104	112	152	185
» revenue à 500° (sorbite)	0,049	95	112	128
Bainite inférieure (température isotherme à 300°)	0,200	64	115	163
Structure mixte (75 % de bainite et 25 % de martensite environ)	0,205	59	110	180

Les limites $E_{0,01}$ et $E_{0,2}$ sont maxima après revenu au voisinage de 300 à 350°; le coefficient d'écrouissage décroît progressivement quand la température de revenu augmente. Les structures bainitiques ont des limites $E_{0,01}$

et $E_{0,2}$ très basses, le coefficient n par contre est très élevé. La présence de martensite dans la microstructure bainitique abaisse encore les limites $E_{0,01}$ et $E_{0,2}$; le coefficient n est peu modifié. Enfin, les bainites fines ont un coefficient d'écrouissage plus élevé que les bainites moyennes et la présence d'austénite résiduelle augmente le coefficient d'écrouissage.

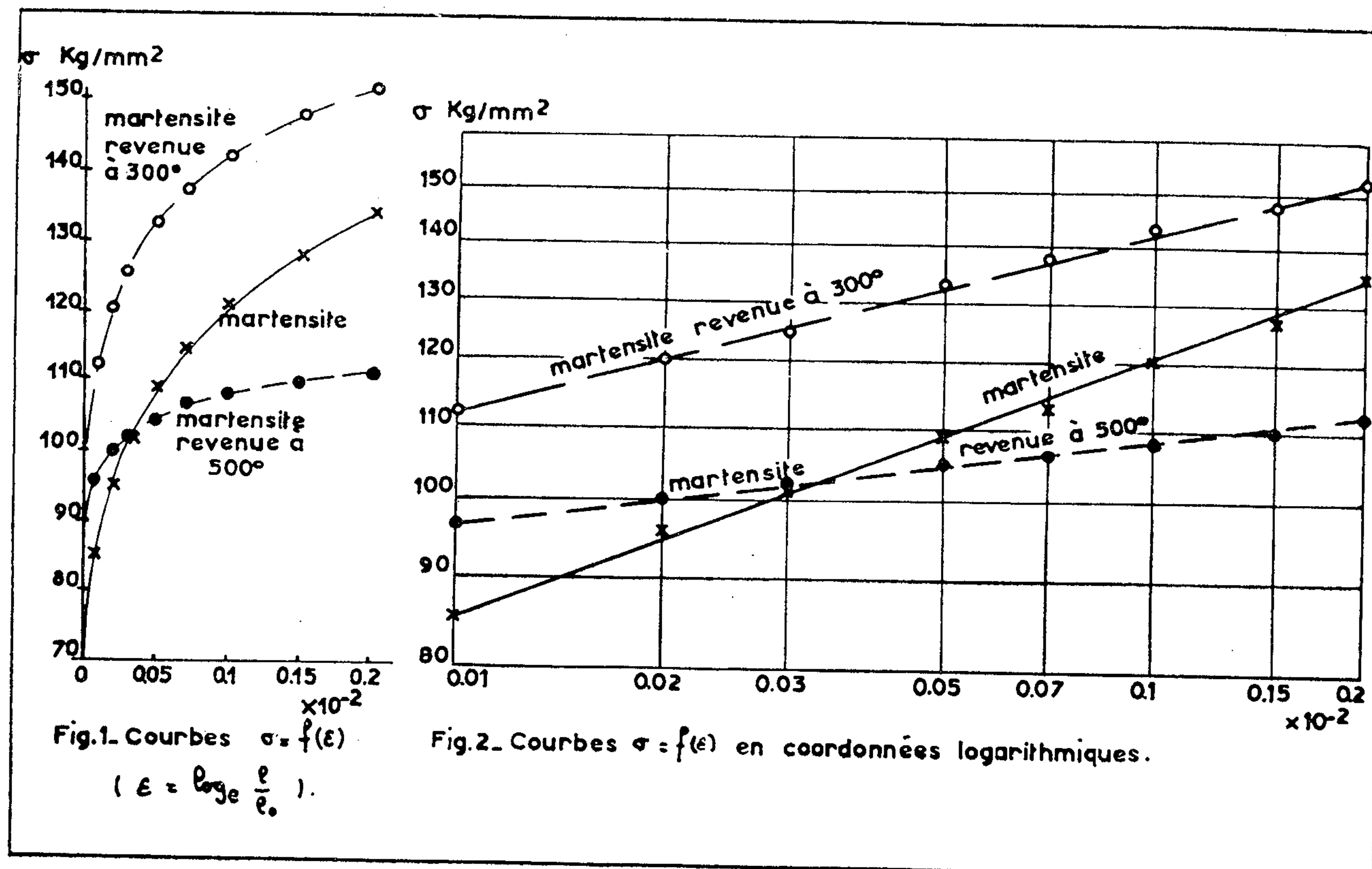


Fig. 1. — Courbes $\sigma = f(\varepsilon)$ ($\varepsilon = \log_e \frac{l}{l_0}$).

Fig. 2. — Courbes $\sigma = f(\varepsilon)$ en coordonnées logarithmiques.

Il est probable que les phénomènes d'adaptation sont en liaison avec le coefficient n tel que nous l'avons déterminé. On constate par exemple [1] que la différence entre la résistance à la fatigue en efforts axiaux de traction compression et en flexion rotative sur petites éprouvettes est plus élevée à l'état trempé qu'à l'état trempé et revenu ; comme dans l'état trempé sans revenu ou revenu à une température $\leqq 200°$, le coefficient d'écrouissage est plus élevé, il semble bien que l'adaptation moins importante des microstructures obtenues par revenu à plus hautes températures soit liée à la plus basse valeur du coefficient d'écrouissage.

Il conviendrait donc pour relier les propriétés de traction aux caractéristiques mesurées en efforts hétérogènes, limite élastique en traction et en flexion par exemple, de faire intervenir le coefficient n. On pourrait rechercher une relation qui sous sa forme la plus simple se présente comme suit :

$$E_f = E_{0,01} + K\frac{n}{r},$$

où

E_f est la limite élastique en flexion ;
$E_{0,01}$ la limite élastique en traction ;

K une constante;
r la distance de la fibre neutre à la fibre la plus sollicitée.

De même, en pratique, si la limite de fatigue en traction compression est liée à la limite élastique théorique et si le coefficient n n'intervient pas, c'est-à-dire si $f = K' E_{0,01}$, en efforts hétérogènes on aurait

$$f = K' E_{0,01} + K'' \frac{n}{r}.$$

(*) Séance du 23 mai 1956.
(1) R. Cazaud, *Mémoire au VIe Convegno Nationale* A.I.M., Gênes, 22-23 septembre 1952.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Distribution des masses moléculaires dans les polyéthylènes*. Note de M. **Louis Nicolas**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Établissement de la relation viscosité intrinsèque-masse moléculaire pour des fractions de polyéthylène. A partir de cette relation tracé des courbes de distribution des masses moléculaires obtenues par différents procédés de fractionnement sur un échantillon commercial.

Dans une publication antérieure (1) nous avons montré que la technique classique de précipitation fractionnée est applicable avec succès au polyéthylène. Ce procédé de fractionnement est plus commode et semble plus efficace que ceux proposés jusqu'ici (2).

Nous l'avons appliqué au fractionnement d'une douzaine d'échantillons de polyéthylènes commerciaux d'origines variées, mais tous préparés sous haute pression et à haute température. Nous nous proposions un double but : obtenir des fractions suffisamment homogènes pour permettre l'établissement de la relation viscosité-masse moléculaire par des mesures viscosimétriques, osmotiques, ébulliométriques comparées; tracer la courbe de distribution des masses moléculaires des échantillons analysés.

Les fractions utilisées pour l'établissement de la relation viscosité-masse moléculaire ont fait l'objet de quatre tours de fractionnements successifs : chaque fraction, obtenue par précipitation simple à partir du polymère initial, a été divisée en quatre parties par un fractionnement dit « en triangle » (3) dont le schéma est représenté sur la figure 1. La forme dissymétrique de ce schéma a été choisie à dessein pour rejeter systématiquement dans la dernière fraction les molécules de faible poids moléculaire entraînées dans chaque précipitation [effet de queue (4)] et dont la présence peut perturber considérablement les mesures osmotiques. Un certain nombre d'autres fractions ont été préparées par deux fractionnements « en triangle » consécutifs et elles ont fait l'objet d'une dizaine de précipitations fraction-

nées successives : elles ne semblent pas fournir, pour la correspondance viscosité-masse moléculaire, des résultats s'écartant systématiquement de

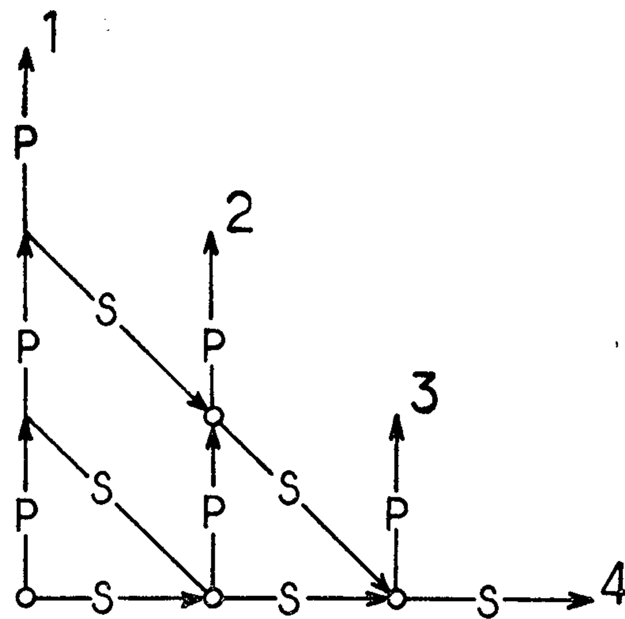


Fig. 1. — Schéma de fractionnement conduisant à quatre fractions.
Le sens des flèches indique le sens des opérations, P désigne le précipité, S la solution restante.

ceux fournis par les précédentes. La figure 2 représente le résultat des mesures effectuées sur une quarantaine de fractions. La relation cherchée peut s'exprimer par la formule

$$[\eta] = 1,16.10^{-3} M^{0,61}$$

valable pour les viscosités intrinsèques (dl/g) mesurées dans la tétraline à 80°. On n'observe aucune différence systématique entre les fractions provenant de différents échantillons de polyéthylène.

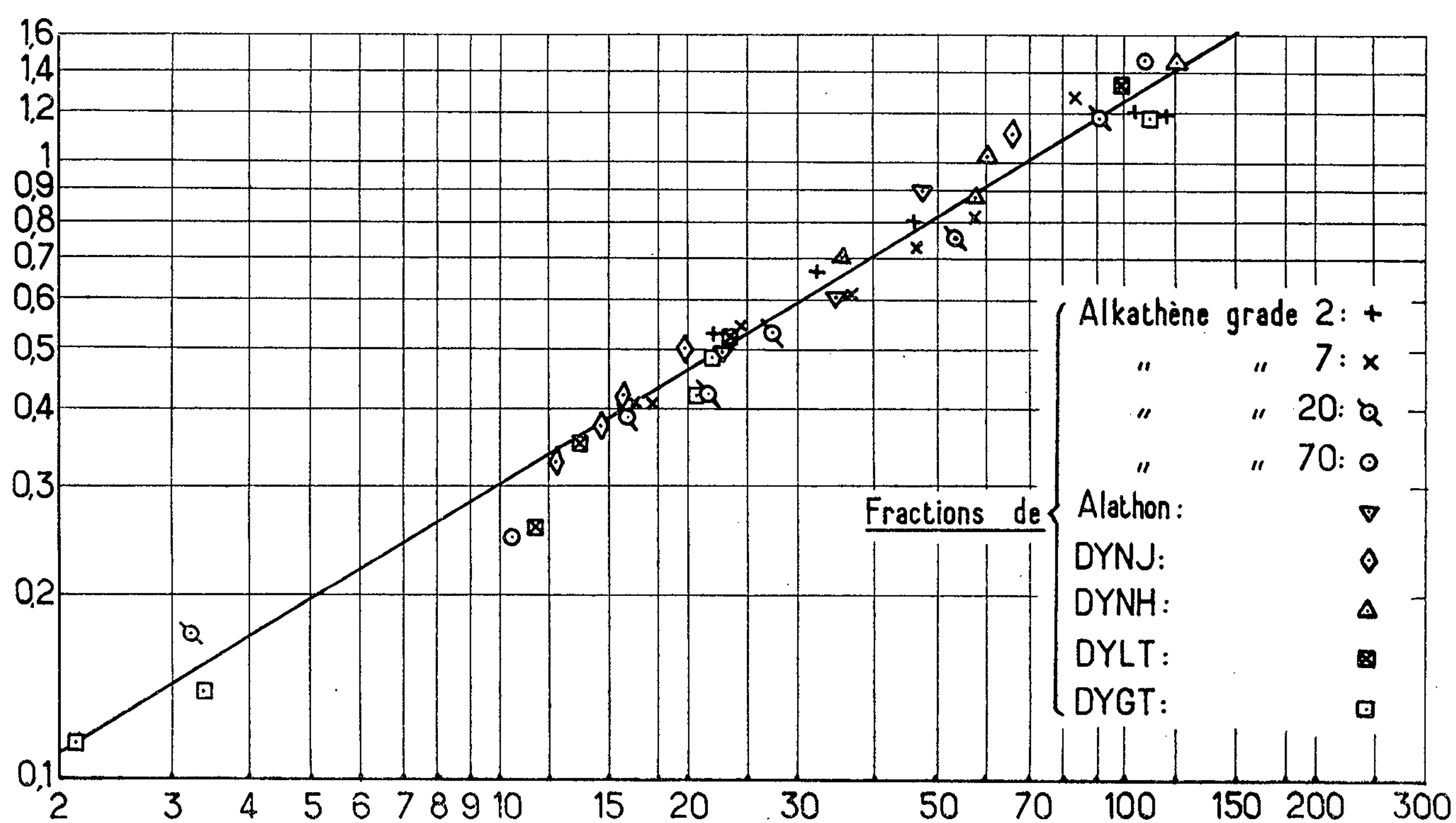


Fig. 2.

Nous donnons à titre d'exemple (*fig.* 3) les courbes de distribution des masses moléculaires d'un produit commercial (Alkathène grade 20) obtenues :

a. à partir d'une précipitation fractionnée simple;

b. à partir d'un fractionnement en triangle suivant un schéma analogue à celui de la figure 1 mais poursuivi de manière à obtenir sept fractions (21 opérations de précipitation fractionnée);

c. à partir de la courbe *b* en la corrigeant pour tenir compte de l'étalement résiduel des masses moléculaires dans chaque fraction (étalement déterminé par un nouveau fractionnement en triangle).

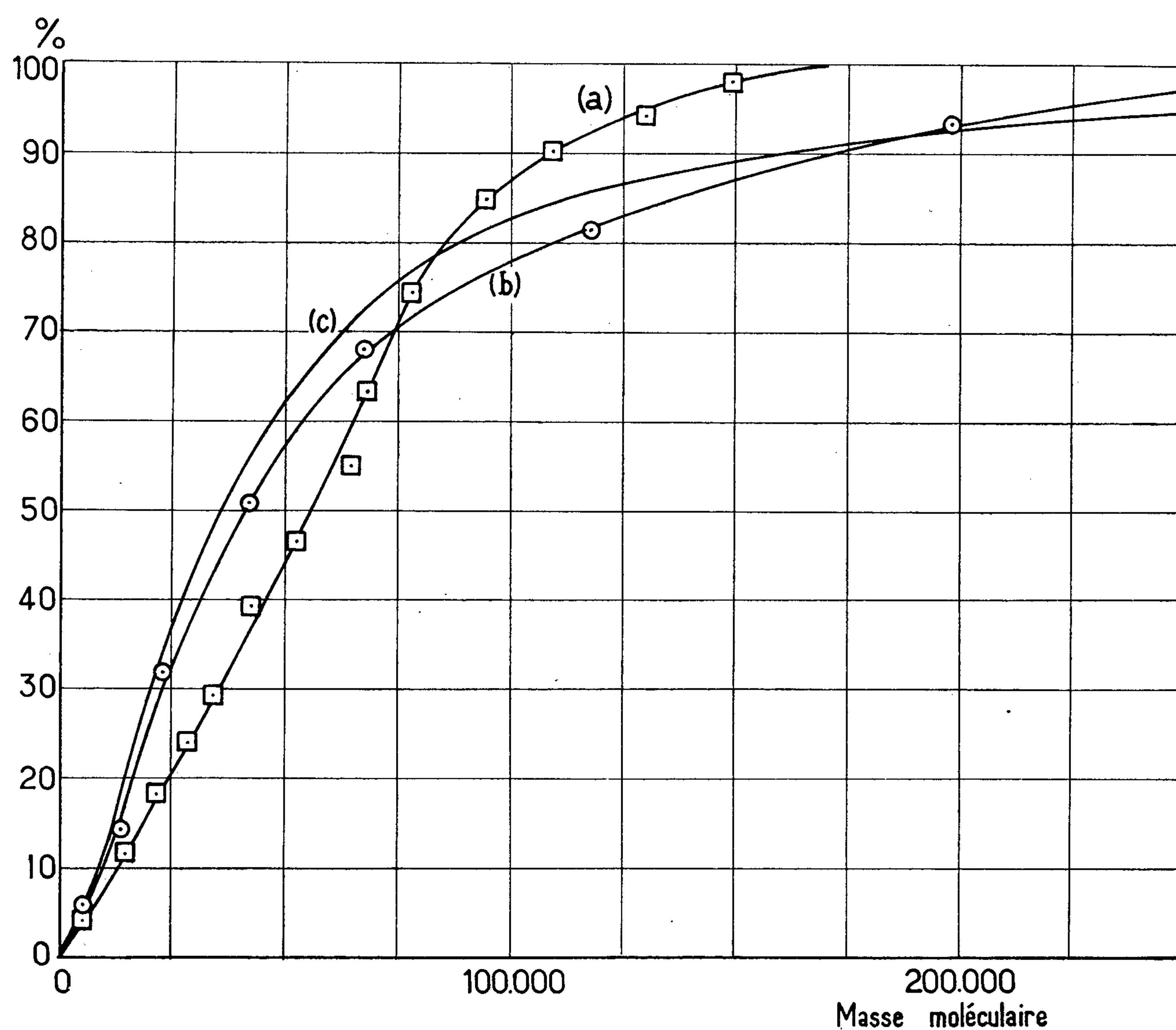


Fig. 3. — Courbes de distribution des masses moléculaires de l'Alkathène grade 20.

Cette figure montre avec évidence que le fractionnement simple est insuffisant pour fournir une forme, même approchée, de la courbe de distribution des masses moléculaires. Le rapport M_w/M_n de la masse moléculaire moyenne en poids à la masse moléculaire moyenne en nombre calculé à partir de la courbe *c*, est de 3,70. Il est nettement plus élevé que la valeur 2 prévue par les théories de la polymérisation en l'absence de réactions de transfert intermoléculaire. La valeur trouvée ici constitue donc un argument

en faveur de l'intervention de ces réactions (5) dans la synthèse du polyéthylène sous haute pression et à haute température, donc en faveur de la présence de ramifications à longue chaîne dans la molécule de ce polymère. On remarquera toutefois que le rapport M_w/M_n trouvé par fractionnement est très inférieur aux nombres de 15 à 20 avancés par certains auteurs à partir de procédés de détermination différents : mesures comparées des masses moléculaires par osmométrie et diffusion de la lumière (6), réticulation du polythène par bombardement de neutrons ou d'électrons et mesure du taux de soluble résiduel en fonction de la dose de rayonnement absorbée (7).

(1) L. Nicolas, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 809.

(2) Desreux et Spiegels, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **59**, 1950, p. 476; Socci et Lanzavecchia, *Symposium International de Chimie macromoléculaire*, Milan, Turin, septembre 1954); Uberreiter, *Makromol. Chem.*, 8, 1952, p. 21.

(3) Mme Meffroy-Biget, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 1954, p. 458.

(4) Scott, *J. Chem. Phys.*, **13**, 1945, p. 183.

(5) Roedel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 6110; Beasley, *Ibid.*, **75**, 1953, p. 6123.

(6) Billmeyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 6118.

(7) Baskett, *Symposium International de Chimie macromoléculaire*, Milan, Turin, septembre 1954.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur une interprétation théorique de la relation de Hammett.* Note (*) de M. **Claude-Roger Guérillot**, transmise par M. Paul Pascal.

La signification thermodynamique de la relation de Hammett entraîne des conditions d'application qui sont définies. Les valeurs des σ sont calculées théoriquement pour les acides benzoïques substitués.

Dans le cas d'une réaction chimique comme dans celui d'un équilibre proprement dit, l'étude de l'influence d'un substituant se ramène, en tenant compte de la théorie du complexe de transition, à l'étude de l'influence de ce substituant sur la variation d'énergie libre correspondant à l'équilibre considéré.

Envisageons l'équilibre



$$A + B = C,$$

où A est une molécule qui peut être substituée par un groupement X. Notons :
E_a l'énergie interne de la molécule A;
E_b l'énergie interne de la molécule B;
E_c l'énergie interne de la molécule ou du complexe C;
S_a, S_b et S_c les entropies internes de A, B et C.

La condition nécessaire et suffisante pour que l'équilibre envisagé vérifie la relation de Hammett sera (1)

$$(S_{c,X} - S_{a,X}) - (S_c - S_a) = 0. \qquad (1)$$

Cette équation est équivalente aux conditions suivantes :

L'atome réagissant appartient à un groupement fonctionnel lié directement à un système conjugué ; le substituant est également lié directement à ce système conjugué et n'occupe pas une position suffisamment proche de celle du groupement fonctionnel pour avoir un effet stérique ; la liaison A-B est une liaison localisée, dans C au moins ; enfin, la molécule est plane. En tenant compte de ces conditions, de l'expression précédemment obtenue pour

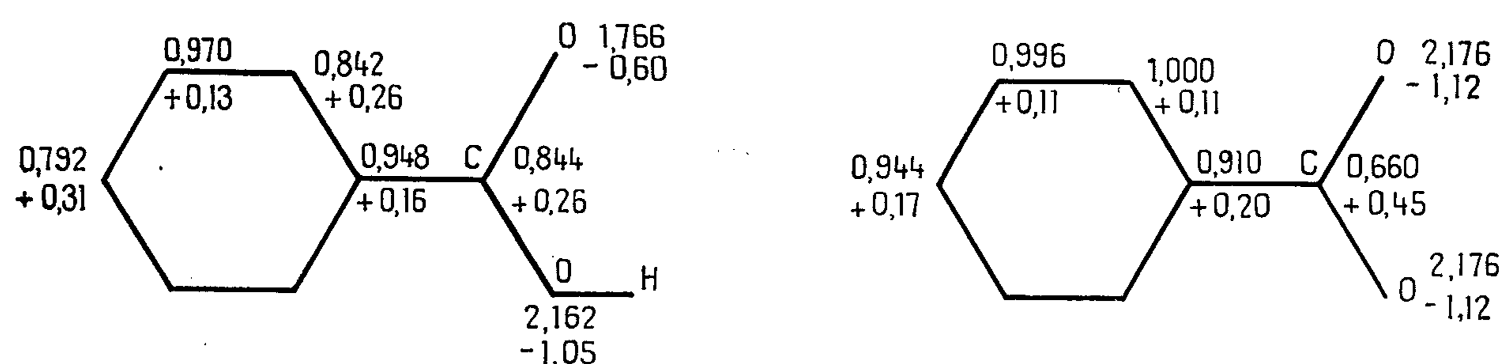
$$\sigma_x = k(\Delta H^{\star}_{m,X} - \Delta H^{\star}_{m,H}), \tag{2}$$

où k est une constante scalaire d'intégration, ΔH^{*}_{m} la variation interne d'enthalpie ; et, en admettant que l'énergie des liaisons localisées est indépendante de la répartition des électrons mobiles nous obtenons

$$\sigma = 1,8[(W_{c,X} - W_{a,X}) - (W_c - W_a)], \tag{3}$$

où W est l'énergie des électrons mobiles en unités β.

Afin de comparer aux valeurs expérimentales les valeurs obtenues à l'aide de la formule 3 nous avons calculé, par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales moléculaires les diagrammes de la molécule neutre et de l'ion de l'acide benzoïque dont voici les diagrammes de charge.



Nous obtenons les valeurs suivantes de σ :

Substituant.	σ méta. Calcul.	σ méta. Expérience.	σ para. Calcul.	σ para. Expérience.
Cl	0,34	0,37	0,20	0,23
Br	0,43	0,39	0,23	0,23
I	0,36	0,35	0,28	0,28
NH_2 (3)	—0,16	—0,16	—0,67	—0,66
NO_2	0,71	0,71	0,77	0,78
CH_3 (3)	—0,05	—0,07	—0,10	—0,17
CN	0,74	0,68	0,60	0,63

Un Mémoire sera publié ailleurs où nous indiquerons le détail des calculs ainsi que les valeurs des paramètres employés.

(*) Séance du 23 mai 1956.

(1) C. R. Guérillot, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2565.

(2) M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 3341.

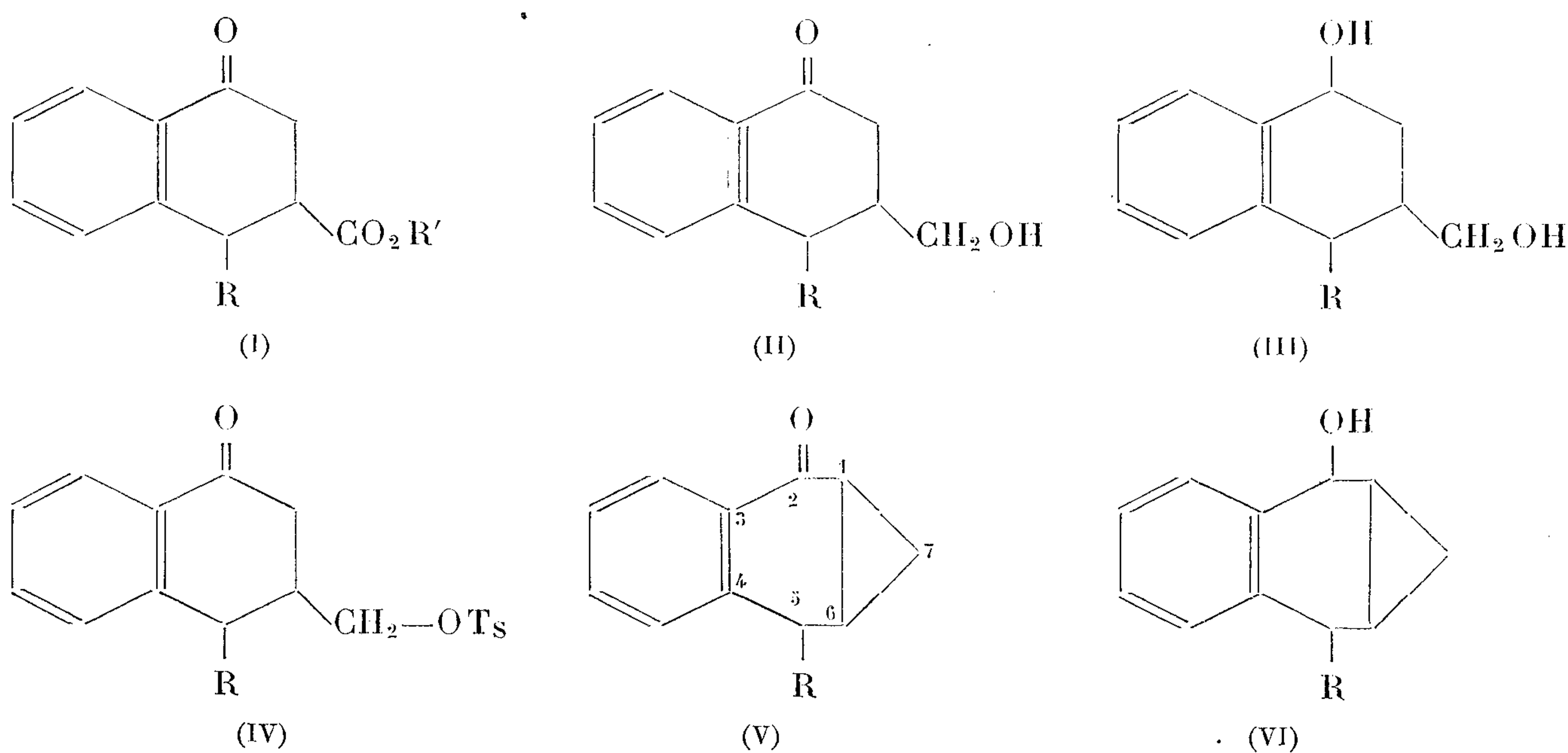
(3) En tenant compte d'une hyperconjugaison.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthyl-5 et phényl-5 benzobicyclo-(0, 1, 4)-heptène-3 ones-2.* Note de MM. **Sylvestre Julia** et **Yannik Bonnet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par transformations successives de γ-céto-esters en γ-cétal-esters puis en γ-céto-carbinols et γ-céto-tosylates, les tétralones cyclopropaniques (V) mentionnées dans le titre ont été préparées et leurs propriétés étudiées.

A la suite d'une Note antérieure [1] sur un cas de vinylogie aromatique dans la réaction inverse de Michael, il devenait nécessaire d'examiner si ce réarrangement pouvait être généralisé à d'autres séries analogues. Parmi les diverses séries étudiées, nous présentons ici les observations que nous avons faites dans le cas des benzobicyclo-(0, 1, 4) hepténones (V) substituées en position 5.

Les hémi-esters obtenus par réaction de Stobbe sur l'acétophénone et la benzophénone sont réduits par l'alliage de Raney et la soude [2] en diacides succiniques substitués correspondants dont les anhydrides sont cyclisés selon Friedel-Crafts en tétralone-acides (I) $R' = H$ avec $R = CH_3$, F 148°, λ_m 249 mμ (4,04) et 291 mμ (3,16) et $R = C_6H_5$, F 210° [3]. Les céto-esters (I) $R' = C_2H_5$ cétalisés par l'orthoformiate d'éthyle et l'éthanol chlorhydrique puis réduits par l'hydrure de lithium-aluminium, donnent après hydrolyse acide les céto-carbinols (II) $R = CH_3$ et $R = C_6H_5$.



Les céto-esters (I) peuvent être directement réduits par $LiAlH_4$ en diols (III) $R = CH_3$, F 110° et $R = C_6H_5$, F 131°. Ce dernier diol est sélectivement oxydé par le bioxyde de manganèse [4] en céto-carbinol (II) $R = C_6H_5$, F 106° identique à celui obtenu plus haut. Les cétols (II) sont transformés en céto-toluène-*p*-sulfonates (IV) $R = CH_3$, F 107° et $R = C_6H_5$, F 158° qui sont

cyclisés par la potasse aqueuse en benzobicyclo-(0, 1, 4) hepténones (V). Les constantes physiques de ces diverses substances, obtenues avec de bons rendements, sont rassemblées dans le tableau suivant ([5]) :

	Cétone.	Semicarbazone.	Dinitro-2.4 phénylhydrazone.
(I) $R=CH_3$	F 61° ; λ_m 249 mμ (4,03) et 291 mμ (3,19)	F 164° ; λ_m 281 mμ (4,23)	F 216° ; λ_m 386 mμ (4,48)
(I) $R=C_6H_5$	F 122° ; λ_m 248 mμ (4,06) et 292 mμ (3,34)	–	F 260° ; λ_m 385 mμ (4,52)
(II) $R=CH_3$	–	F 176° ; λ_m 279 mμ (4,22)	F 186° ; λ_m 387 mμ (4,45)
(II) $R=C_6H_5$	F 106° ; λ_m 248 mμ (4,07) et 294 mμ (3,37)	–	–
(V) $R=CH_3$	$É_{12}$ 144°, n_D^{21} 1,5713 ; λ_m 243 mμ (3,92) et 287 mμ (3,17)	F 184° ; λ_m 277 mμ (4,22)	F 221° ; λ_m 390 mμ (4,44)
(V) $R=C_6H_5$	F 105° ; λ_m 243 mμ (4,04) et 290 mμ (3,30)	–	F 200° ; λ_m 390 mμ (4,39)

Les benzobicyclo-(0, 1, 4) hepténols (VI) $R=CH_3$, F 66° et $R=C_6H_5$, F 119° obtenus en réduisant les cétones (V) par $LiAlH_4$, n'ont pas de maximum à l'ultraviolet, ce qui confirme leur constitution.

Finalement, le comportement des benzosubérones cyclopropaniques substituées (V) $R=CH_3$ et $R=C_6H_5$ vis-à-vis des alcoolates tertiaires métalliques est différent de celui de la benzosubérone cyclopropanique (V) $R=H$ précédemment étudiée ([1]). Les benzobicyclo-(0, 1, 4) hepténones substituées en 5 restent stables même après traitement prolongé à chaud et le réarrangement en benzocycloheptadiénones correspondantes n'a pas lieu.

Nous poursuivons des recherches en vue d'examiner l'influence des substituants sur la stabilité des bicyclo-(0, 1, 4) hepténones aromatiques.

([1]) S. Julia, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 882.

([2]) E. Schwenk, D. Papa, B. Whitman et H. F. Ginsberg, *J. Org. Chem.*, **9**, 1944, p. 175.

([3]) Seuls les céto-acide et céto-ester (I) $R=C_6H_5$ avaient déjà été préparés par C. L. Hewett, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 596 et plus récemment par N. L. Drake et W. B. Tuemmler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 1209.

([4]) J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen et T. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1094.

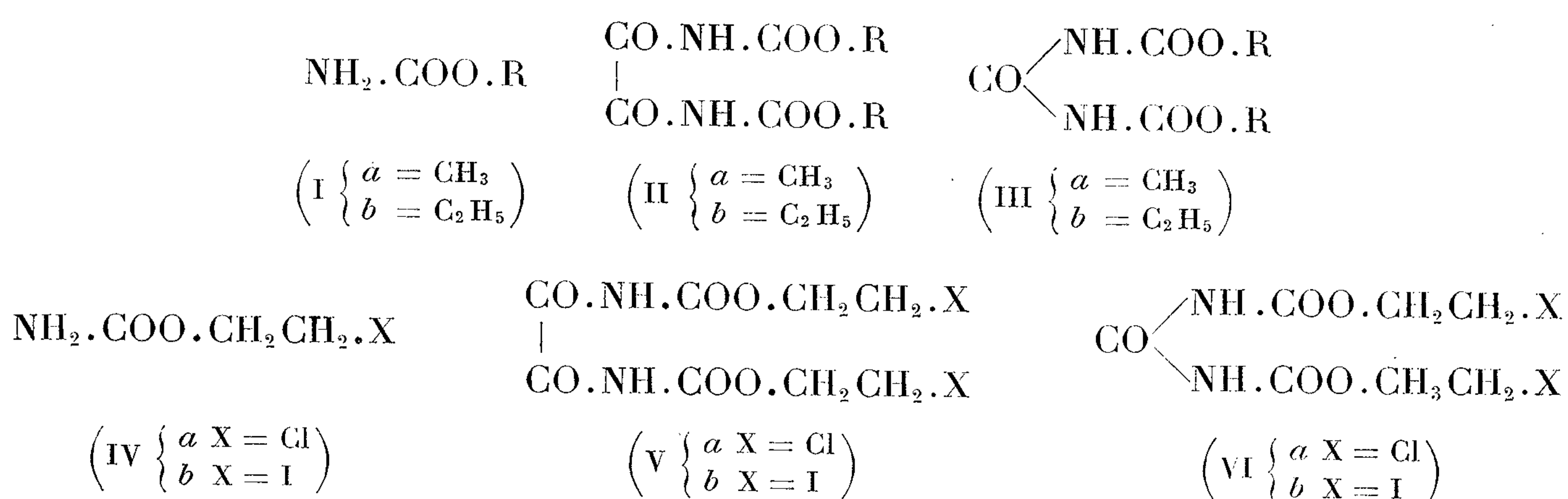
([5]) Les spectres ultraviolets des cétones et semi-carbazones ont été déterminés dans l'alcool et ceux des D. N. P. dans le chloroforme. Les log ε sont indiqués entre parenthèses.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure d'oxalyle sur les carbamates d'alcoyle et β-halogénoéthyle.* Note de MM. **Henry Najer** et **Philippe Mabille**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs constatent, que lors de l'action du chlorure d'oxalyle sur les carbamates d'alcoyle et β-halogénoéthyle, le benzène joue le rôle d'un agent de décarbonylation. En absence de ce solvant on isole uniquement le dérivé oxalyle, en présence de peu de benzène un mélange en proportions variables du dérivé oxalyle et carbonyle, en présence d'un très grand volume de benzène uniquement le dérivé carbonyle.

S. Basterfield, E. L. Woods et M. S. Whelen [1] faisant agir 1 mol-g de chlorure d'oxalyle sur 2 mol-g de carbamate d'éthyle (I*b*), sans milieu intermédiaire, ont isolé un oxalyle bis-(N-carbamate d'éthyle) (II*b*). Au cours d'un récent travail [2], l'un de nous prépara, dans les mêmes conditions, l'oxalyle bis-(N-carbamate de β-chloroéthyle) (V*a*) et l'oxalyle bis-(N-carbamate de β-iodoéthyle) (V*b*).

Or, Th. Bornwater [3] attribue au composé résultant de l'interaction du chlorure d'oxalyle et du carbamate d'éthyle (I*b*), en milieu benzénique, la formule d'un carbonyle bis-(N-carbamate d'éthyle) (III*b*), substance identique à celle obtenue par O. Folin [4] en faisant agir du phosgène sur le carbamate d'éthyle (I*b*) en présence de pyridine.



Ceci laissait donc supposer un comportement différent du chlorure d'oxalyle envers les carbamates d'alcoyle ou β-halogénoalcoyle selon qu'on opère sans milieu intermédiaire ou en milieu benzénique, le chlorure d'oxalyle réagissant dans ce dernier cas comme le phosgène.

Pour préciser le rôle joué par le benzène au cours de cette réaction, nous nous somme livrés à trois types d'expérience.

1° Action du chlorure d'oxalyle (1 mol-g) sur les carbamates d'alcoyle (I) (2 mol-g) sans milieu intermédiaire : nous avons uniquement isolé les oxalyle bis-(N-carbamates d'alcoyle) (II), confirmant ainsi les observations de S. Basterfield et coll. pour le carbamate d'éthyle (I*b*) et nos propres observations pour les carbamates de β-halogénoéthyle (IV).

2° Action du chlorure d'oxalyle (1 mol-g) respectivement sur les carbamates d'alcoyle (I) (2 mol-g) ou sur les carbamates de β-halogénoéthyle (IV) (2 mol-g) en présence d'un faible volume de benzène : nous avons obtenu dans chaque cas, un mélange en proportions variables de l'oxalyle bis-(N-carbamate d'alcoyle) (II) et du carbonyle bis-(N-carbamate d'alcoyle) (III) pour les uns, et de l'oxalyle bis-(N-carbamate de β-halogénoéthyle) (V) et du carbonyle bis-(N-carbamate de β-halogénoéthyle) (VI) pour les autres.

3° Action du chlorure d'oxalyle (1 mol-g) sur les carbamates d'alcoyle (2 mol-g) (I) en présence d'un grand volume de benzène :

a. pour $R = CH_3$ (I*a*) nous avons isolé, à côté d'une très faible quantité du dérivé oxalyle (II*a*), une importante quantité du dérivé carbonyle (III*a*).

b. pour $R = C_2H_5$ (I*b*) nous avons uniquement isolé le dérivé carbonyle (III*b*), confirmant ainsi l'observation de Th. Bornwater.

On sépare facilement le dérivé oxalyle du dérivé carbonyle, l'oxalyle étant insoluble dans le benzène chaud, le carbonyle par contre soluble à chaud mais peu soluble à froid.

Un chauffage de plusieurs heures de l'oxalyle *bis*-(N-carbamate d'éthyle (II*b*), dans du benzène, ne fait apparaître la moindre trace de carbonyle *b*is-(N-carbamate d'éthyle) (III*b*).

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont consignés dans le tableau ci-dessous :

$NH_2.COO.R.$

—R—	Quantités engagées. Carbamate (mol-g).	Chlorure d'oxalyle (mol-g).	C_6H_6 (cm³).	Rendement. Dérivé oxalyle (%).	Dérivé carbonyle (%).
$—CH_3$	0,04	0,024	0	98	0
	0,08	0,04	40	82	10
	0,08	0,04	330	7	84
$—C_2H_5$	0,04	0,024	0	86	0
	0,08	0,04	30	37	42
	0,08	0,04	330	0	100
$—CH_2—CH_2Cl$	0,01	0,01	0	20	0
	0,02	0,01	10	23	59
$—CH_2—CH_2I$	0,02	0,02	0	45	0
	0,0186	0,0093	20	18	69

Nous énumérons ci-après les composés isolés, leurs caractéristiques physiques, et les analyses de ceux non encore mentionnés dans la bibliographie.

$CO\langle^{NH.COO.CH_3}_{NH.COO.CH_3}$	F 154-155°	Calculé % : C 34,09; H 4,54; N 15,90 Trouvé % : C 34,31; H 4,74; N 15,88
$CO.NH.COO.CH_3$ $CO.NH.COO.CH_3$	F 270-271°	Calculé % : C 35,30; H 3,92; N 13,72 Trouvé % : C 35,44; H 4,16; N 13,66
$CO\langle^{NH.COO.C_2H_5}_{NH.COO.C_2H_5}$	F 107°	105° suivant Th. Bornwater (3) 107° » O. Folin (4).
$CO.NH.COO.C_2H_5$ $CO.NH.COO.C_2H_5$	F 173°	170°,5 suivant Th. Bornwater (3) 172° » S. Basterfield (1)
$CO\langle^{NH.COO.CH_2CH_2.Cl}_{NH.COO.CH_2CH_2.Cl}$	F 79-80°	Calculé % : N 10,25 Trouvé % : N 10,04
$CO.NH.COO.CH_2CH_2.Cl$ $CO.NH.COO.CH_2CH_2.Cl$	F 198-199° (2)	
$CO\langle^{NH.COO.CH_2CH_2.I}_{NH.COO.CH_2CH_2.I}$	F 85-87°	Calculé % : N 6,14 Trouvé % : N 6,12
$CO.NH.COO.CH_2CH_2.I$ $CO.NH.COO.CH_2CH_2.I$	F 229° (2)	

Nous concluons que le benzène joue, lors de l'action du chlorure d'oxalyle sur les carbamates non substitués à l'azote, le rôle d'un agent de décarbonylation.

1° En l'absence de benzène aucune décarbonylation n'a lieu.

2° L'accroissement du volume de benzène employé favorise la décarbonylation. En présence d'un volume suffisant, elle semble complète. On est ainsi dispensé d'utiliser le phosgène.

3° Le benzène joue seulement son rôle d'agent de décarbonylation au sein même de la réaction, mais est incapable de décarbonyler un dérivé oxalyle préexistant.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1927, p. 2942-2948.
(2) H. Najer, P. Chabrier et R. Delaby, *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, p. 689-697.
(3) *R. travaux Chim. Pays-Bas*, **31**, 1912, p. 105-141.
(4) *Amer. Chem. J.*, **19**, 1897, p. 347.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation de l'anthraldéhyde-9.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Pierre Tardieu**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'hydrogénation catalytique de l'anthraldéhyde-9 avec du nickel de Raney (cond. normales) conduit d'abord rapidement à des mélanges complexes qui renferment du dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol et du tétrahydro-1.2.3.4 anthryl-9 carbinol; puis elle se poursuit très lentement et aboutit alors à l'octahydro-1.2.3.4.5.6.7.8 anthryl-9 carbinol et au méthyl-9 octahydro-1.2.3.4.5.6.7.8 anthracène.

L'hydrogénation catalytique de l'anthraldéhyde-9, I, en présence de nickel de Raney et sous forte pression d'hydrogène (130 kg/cm²) a été récemment étudiée par Métayer ([1]). Selon cet auteur, elle conduirait lorsqu'on opère à 15°, dans le méthanol, à l'anthryl-9 carbinol, II, souillé de son méso-dihydrure, III; à 80° par contre, elle ne donnerait plus qu'un seul composé, le mésodihydrure, III.

Ces résultats paraissaient assez surprenants étant donné ce que l'on sait de l'hydrogénation catalytique de l'anthracène lui-même ([2]) et surtout de celle de ses dérivés monosubstitués en méso par une fonction cétone ([3]) ou acide ([4]). Dans la plupart des cas, on observe en effet la formation simultanée du dérivé mésodihydrogéné et du dérivé tétrahydrogéné dans l'un des noyaux latéraux.

L'attribution de la structure III au composé d'hydrogénation de I reposait uniquement sur un spectre ultraviolet d'allure dihydroanthracénique; aussi, ayant eu récemment à préparer le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol, III, avions-nous donné la préférence à une méthode plus sûre : la réduction de l'acide dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-9 ou de ses esters par les hydrures métalliques ([5]). Le produit ainsi obtenu paraissait identique à celui décrit par Métayer. Cette confirmation de structure étant acquise, nous avons repris l'hydrogénation catalytique de l'anthraldéhyde-9, I, qui est la matière première la plus accessible du fait de sa préparation facile à partir de l'anthracène ([6]).

Nous avons opéré en premier lieu à pression et température ordinaires sur des quantités de 0,5 à 5 g et avec du nickel de Raney W-2 ([7]) fraîchement préparé. Dans ces conditions, on peut distinguer deux phases dans l'hydrogénation :

1° une phase rapide au cours de laquelle il s'absorbe environ 2 mol d'hydrogène en 10 à 20 mn;

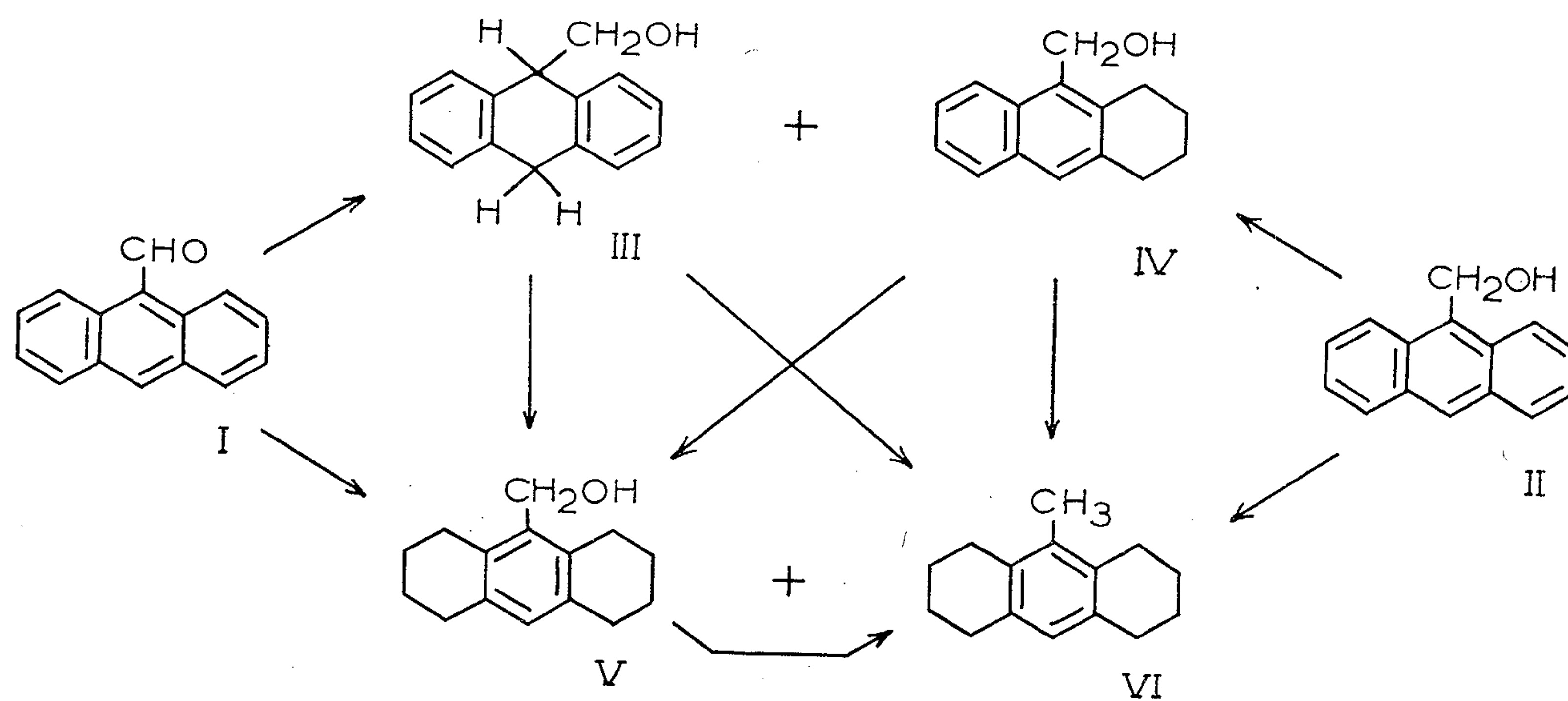
2° une phase beaucoup plus lente durant laquelle la vitesse d'absorption décroît régulièrement pour ne s'annuler pratiquement qu'après 15 à 20 h, la quantité d'hydrogène absorbée étant alors de 5 à 6 mol.

Si l'on arrête l'hydrogénation à la fin de la phase rapide, on obtient des mélanges résineux dont la résolution s'avère difficile; nous en avons toutefois extrait à l'état pur, par cristallisation fractionnée dans le cyclohexane, deux composés : le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol, III, $C_{15}H_{14}O$, F_{inst} 103-104° et

un nouvel alcool, le tétrahydro-1.2.3.4 anthryl-9 carbinol, IV, $C_{15}H_{16}O$, F_{inst} 123°, qui se présente en grosses touffes d'aspect cotonneux [p-nitrobenzoate, $C_{22}H_{19}O_4N$, F_{inst} 131°] ([8]).

D'après ce que nous avons dit précédemment, la formation de l'alcool tétrahydrogéné, IV, n'était pas inattendue; la structure en a cependant été confirmée par le spectre ultraviolet analogue à celui du tétrahydro-1.2.3.4 anthracène et par l'oxydation chromique qui aboutit à la tétrahydro-1.2.3.4 anthraquinone.

Si l'on poursuit l'hydrogénation jusqu'à ce que l'absorption devienne inappréciable, on isole, avec un rendement global quasi quantitatif, deux autres composés déjà décrits : un alcool et un hydrocarbure. L'alcool est l'octahydro-1.2.3.4.5.6.7.8 anthryl-9 carbinol, V, $C_{15}H_{20}O$, que nous avons trouvé dimorphe, F_{inst} 97° et 114°[F d'après ([9]) 114°]; acétate, $C_{17}H_{22}O_2$, F_{inst} 74°[F d'après ([9]) 73°], p-nitrobenzoate, $C_{22}H_{23}O_4N$, F_{inst} 128°. L'hydrocarbure est le méthyl-9 octahydro-1.2.3.4.5.6.7.8 anthracène, VI, $C_{15}H_{20}$, F_{inst} 51-51°,5 [F d'après ([10]) 52°, d'après ([11]) 50,5-51°,5]. Il résulte d'une hydrogénolyse de l'alcool V; nous l'avons en effet obtenu à partir de V par hydrogénation catalytique. La même réduction a été en outre effectuée par IK + P dans PO_4H_3 selon Miescher.



Les alcools III et IV, formés au début de l'opération, sont donc susceptibles de se transformer par la suite en dérivés plus complètement hydrogénés. Nous avons vérifié, en les soumettant séparément à l'hydrogénation dans les mêmes conditions, que chacun d'eux conduit bien à un mélange de V et de VI. La réaction est sensiblement plus lente pour III que pour IV, vraisemblablement parce qu'elle implique au départ dans le premier cas un transfert des hydrogènes méso vers l'un des noyaux latéraux. La possibilité d'un tel transfert avait déjà été suggérée par Schrœter ([2]) pour expliquer la formation de tétrahydro-1.2.3.4 anthracène dans l'hydrogénation du mésodihydroanthracène.

A ce propos, il faut remarquer que l'alcool IV n'a pas été trouvé dans les produits d'hydrogénation de III; celui que nous séparons à partir de l'anthraldéhyde résulte donc très probablement d'une hydrogénation directe d'un noyau latéral du squelette anthracénique plutôt que de la transformation d'un intermédiaire mésodihydrogéné.

Au cours des précédents essais d'hydrogénation de l'anthraldéhyde, nous n'avions jamais isolé d'anthryl-9 carbinol, II; il était par suite souhaitable de voir si l'on en trouverait en arrêtant la réaction après absorption d'une seule molécule d'hydrogène. Nous n'avons pu en caractériser ainsi que de faibles quantités (10 à 15 %) à côté de résines et de traces d'anthraquinone. L'espoir d'en isoler beaucoup plus était d'ailleurs fragile; nous l'avons reconnu en hydrogénant dans les mêmes conditions un échantillon de II préparé par réduction d'anthraldéhyde-9, I, par $LiAlH_4$. L'hydrogénation de II se déroule d'une manière tout à fait analogue à celle de I, mais avec une plus grande vitesse d'absorption dans la phase rapide.

Nous avons enfin reproduit très exactement les conditions opératoires des expériences de Métayer (1) en utilisant du nickel de Raney W-2 comme catalyseur. L'hydrogénation paraît suivre le même cours que dans les conditions normales, l'effet de l'élévation de pression et de température étant simplement d'accroître de manières inégales les vitesses d'hydrogénation des divers composés, ce qui masque la formation de l'alcool tétrahydrogéné IV, facilement transformé. Ainsi, sous 130 kg/cm², on obtient presque quantitativement : à température ordinaire, un mélange des alcools III et V, et, à 80°, un mélange de V et d'hydrocarbure VI. Les résultats obtenus par Métayer ne paraissent donc pouvoir s'expliquer que par l'utilisation d'un catalyseur remarquablement peu actif.

Ainsi, l'anthraldéhyde-9 ne se différencie pas des autres composés anthracéniques pour lesquels l'hydrogénation dans les noyaux latéraux constitue l'obstacle majeur à la production de dérivés mésodihydrogénés par voie catalytique.

(*) Séance du 14 mai 1956.
(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 614.
(2) G. Schroeter, *Ber.*, 57, 1924, p. 2003.
(3) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 71; E. L. May et E. Mosettig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 686; voir aussi C. Dufraisse et J. Houpillart, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 740.
(4) H. Meerwein et A. Migge, *Ber.*, 62, 1929, p. 1046.
(5) J. Rigaudy et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1347.
(6) *Organic Syntheses*, Coll. 3, p. 98.
(7) *Organic Syntheses*, Coll. 3, p. 181.
(8) La formation de cet alcool avait été également prévue par J. Jacques qui l'avait isolé au cours d'essais préliminaires; il nous a laissé le soin de poursuivre l'étude complète de la réaction.

(9) G. M. Badger et coll., *J. Chem. Soc. London*, 1949, p. 2047.
(10) G. M. Badger et coll., *J. Chem. Soc. London*, 1949, p. 172.
(11) W. R. Nes et E. Mosettig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3188.

GÉOLOGIE. — *Interprétation tectonique de la région de Sospel (Alpes-Maritimes).*

Note de M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Paul Fallot.

Les terrains post-triasiques de la région de Sospel sont entièrement décollés de leur substratum. La base des plis est rabotée et n'importe quel niveau peut ainsi venir au contact du Trias, mais souvent avec intercalation d'une « semelle » bréchique. Bien que le Trias puisse lui-même être entraîné dans des plis ou intéressé par des failles, on ne rencontre pas de véritable diapir.

La dépression de Sospel, élargissement de la vallée de la Bévéra, s'explique par un grand affleurement de gypses et cargneules du Trias supérieur, au pied des montagnes à matériel jurassique, crétacé et tertiaire qui l'entourent complètement.

Léon Bertrand (1) a interprété cet affleurement triasique comme résultant de la rencontre de deux axes anticlinaux, l'un Nord-Nord-Ouest-Sud-Sud-Est, conforme aux plis de la région, l'autre Ouest-Est, qui les recouperait presque perpendiculairement. Dans cette hypothèse, les bordures occidentale et orientale seraient à peu près normales, le Trias plongeant sous son revêtement jurassique (anticlinal de la cime de Penas dans l'Ouest, zone du Mont Diaurus dans l'Est, tandis que les bordures septentrionale et méridionale seraient anormales et montreraient des étirements permettant à tous les niveaux de venir successivement au contact de l'axe anticlinal triasique qui les traverserait comme à l'emporte-pièce.

A quelques détails près, les auteurs ayant travaillé ensuite dans cette région ont conservé la même interprétation, qui est illustrée par la carte géologique au 1/80 000e (feuille de Nice). Une excellente étude récente de Ph. Legrand (2) conclut également à la présence d'un diapir triasique, tout en soulignant qu'il ne se relie pas au cœur de l'anticlinal de la cime de Penas (ou anticlinal de Ventabren), mais qu'il s'élève à travers son flanc oriental, ce qui conduirait à admettre sa mise en place postérieurement à la phase majeure de plissement.

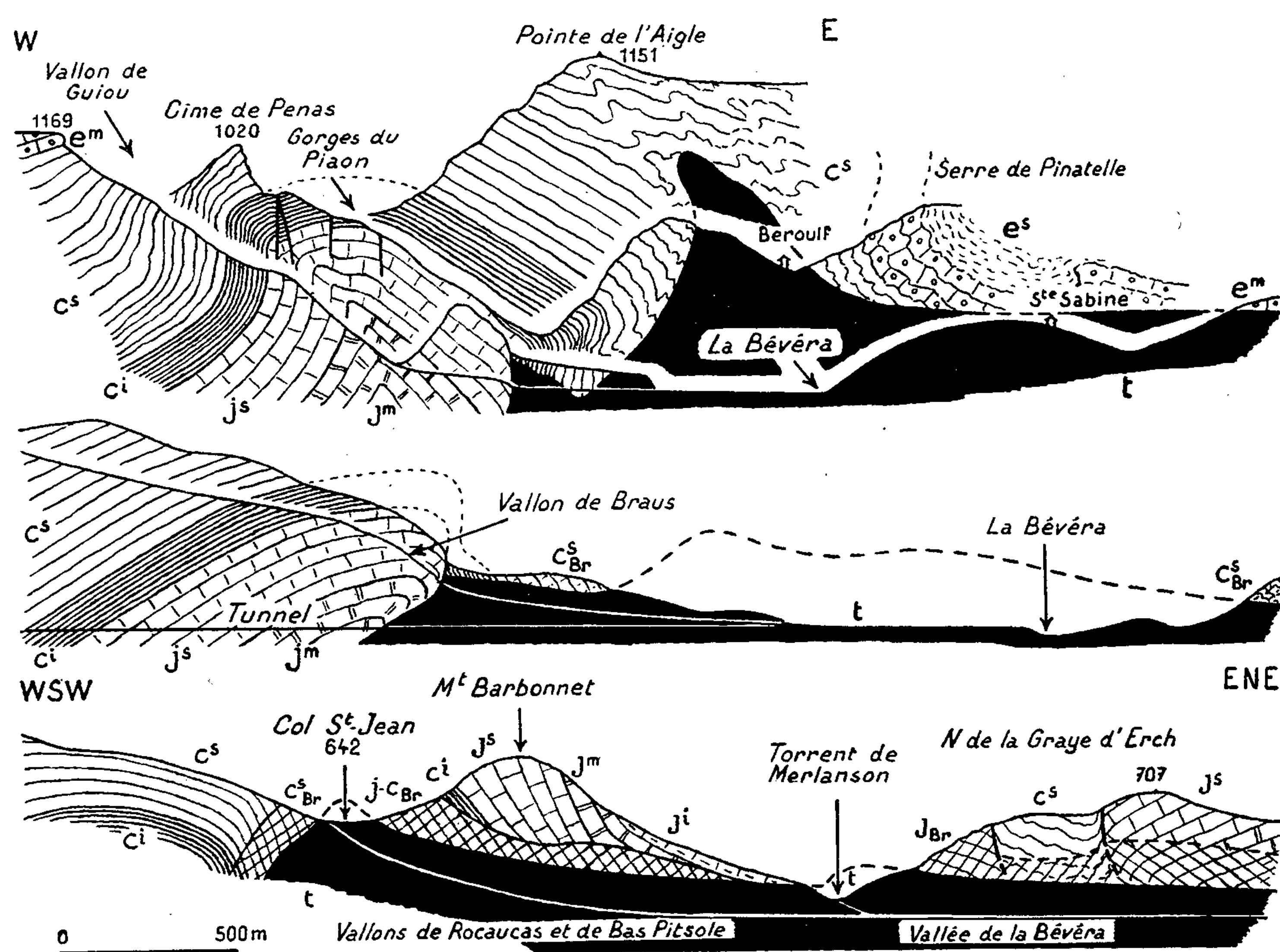
Mes observations, résultant des levés pour la nouvelle carte au 1/50 000e (feuille de Menton) amènent à concevoir une interprétation quelque peu différente.

Dans le Nord, près du hameau de Beroulf, le Trias se présente bien comme une intrusion au sein du Crétacé supérieur du flanc oriental de l'anticlinal de la cime de Penas, puis le contact anormal devient rapidement proche de l'horizontale vers l'Est, au-dessous des divers termes du Crétacé et du Tertiaire, en rive gauche de la Bévéra, ainsi que le figurent les cartes antérieures.

Le bord occidental de l'affleurement triasique se montre plus compliqué. A la chapelle Sainte-Madeleine, le contact reste proche de la verticale, le Crétacé supérieur et inférieur se tordant néanmoins à son voisinage. Dans le vallon de Guiou, le gypse triasique bute dans l'Ouest contre le Jurassique supérieur, mais il est recouvert immédiatement à l'Est de ce

contact par des couches verticales du Crétacé inférieur et supérieur, franchement tronquées à leur base. Dans le vallon du Paradis, malheureusement revêtu d'éboulis, il semble que des cargneules triasiques soient recouvertes par le Jurassique supérieur, très bréchique près du contact.

Plus au Sud encore, le vallon de Braus fournit une coupe analogue à celle du vallon de Guiou : le gypse bute contre le Jurassique supérieur, mais est recouvert, sur une distance de 400 à 500 m, par le Crétacé inférieur et supérieur dont les bancs, partiellement bréchiques, plongent dans l'ensemble à 50° Est jusqu'au contact anormal qui les tranche à l'horizontale.



Coupes sériées dans la région de Sospel.

t, Trias; *j*, Jurassique; *c*, Crétacé; *e*, Éocène; *i*, *m*, *s*, inférieur, moyen, supérieur; Br, Brèche.

Ces anomalies pourraient être interprétées comme résultant de décoiffements : les couches assez plastiques du Crétacé auraient glissé de l'Ouest vers l'Est, depuis l'axe et le flanc oriental de l'anticlinal de la cime de Penas jusque sur la dépression creusée dans le Trias diapir. Cependant, le tunnel de la voie ferrée de Sospel à l'Escarène permet déjà d'affirmer que le contact anormal entre Jurassique et Trias n'est pas subvertical, comme on le voit à l'affleurement, mais bien incliné entre 20 et 30°. Surtout, l'étude de la zone du Mont Barbonnet, un peu plus au Sud, achève de ruiner cette hypothèse d'un diapir compliqué de décoiffements.

Depuis le col Saint-Jean, les vallons de Rocaucas, de Bas-Pitsole et de

Merlanson font le tour complet du Barbonnet en restant dans le Trias. Or le Mont Barbonnet correspond à une série renversée entre 30 et 70°, qui débute avec le Lias inférieur dans le Nord-Est, pour se terminer avec le Jurassique supérieur et le Crétacé inférieur au Sud-Ouest. Tous ces niveaux sont franchement tranchés suivant une zone bréchique subhorizontale qui constitue manifestement la suite de la zone bréchique bordière du Crétacé supérieur de l'anticlinal de la cime de Penas, au-dessus du Trias.

On retrouve d'ailleurs des formations bréchiques équivalentes vers le Sud, à la base de l'édifice jurassique du Mont Avellan, ainsi que vers l'Est, à la Gipière et dans toute la zone sud de Sospel, sous l'ensemble jurassique et crétacé plissé et faillé du massif de la Graye d'Erch.

En conclusion, le Trias de Sospel ne constitue pas un diapir, au sens habituel du mot. Il représente une unité inférieure plastique sur laquelle la couverture jurassique, crétacée et tertiaire a glissé en totalité. Les plis de cette couverture se montrent, dans la plupart des cas, rabotés à leur base, ce qui entraîne n'importe quel niveau au contact du Trias, tantôt directement, tantôt avec l'intermédiaire d'une « semelle » bréchique qui paraît pouvoir atteindre une puissance de 100 à 200 m.

Les plis se sont vraisemblablement produits en liaison avec le glissement; par endroits, ils ont pu entraîner avec eux leur substratum triasique, ce qui motive certains aspects diapiriques (zone de Beroulf par exemple), mais on ne peut en inférer une montée post-tectonique du Trias dans la région considérée.

Ces observations confirment le décollement généralisé des terrains secondaires et tertiaires au-dessus du Trias dans toute la bordure subalpine, comme P. Fallot et J. Goguel l'ont simultanément suggéré (3).

(1) *Bull. Carte géol. Fr.*, 9, n° 56, 1897-1898, p. 196-199.
(2) *Dipl. Ét. sup. Paris*, 1954.
(3) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 616, 698 et 789.

GÉOLOGIE. — *L'activité volcanique de la fin du Géorgien dans l'Anti-Atlas et le Haut-Atlas occidentaux*. Note de M. **Georges Choubert** et Mlle **Anne Faure-Muret**, présentée par M. Paul Fallot.

La puissante série géorgienne (Cambrien inférieur) de l'Anti-Atlas formée essentiellement de calcaires, comporte à son sommet la « série terminale », constituée d'abord de schistes puis de grès (1). Ces grès sont une formation régressive de fin de cycle, marquée par l'arrivée de matériel détritique d'origine saharienne et concomitante d'émersions partielles.

Allant du Nord-Ouest au Sud-Est (du Sous à Akka par Issafene, par exemple), les grès terminaux perdent leurs intercalations schisteuses et le faciès gréseux débute de plus en plus tôt dans la série. Sur le flanc sud de l'Anti-Atlas central les grès terminaux sont caractérisés par des teintes roses, fauves ou violacées reflétant des influences continentales.

Cependant sur le flanc nord de l'Anti-Atlas, en bordure des plaines du Sous (Amouslek-Amagour) et de Tiznit (Est du djebel Merzinine), on observe également une augmentation d'épaisseur de la barre gréseuse bordant les montagnes calcaires. La seule arrivée du matériel détritique du Sud ne peut expliquer cet épaississement anormal. L'étude pétrographique de ces grès, qui à l'œil nu sont pour la plupart feldspathiques, a permis d'y reconnaître une proportion importante de tufs volcaniques. Cette augmentation insolite d'épaisseur de grès terminaux est donc due aux apports volcaniques.

Après cette première découverte, des échantillonnages systématiques ont été faits (par G. Ch.) dans tout l'Anti-Atlas occidental. Une partie de ces prélèvements a été faite en compagnie de P. Hupé qui nous a aidés à dater ces assises.

Dans la coupe d'Amouslek, les « grès terminaux » débutent par les grès quartzeux légèrement feldspathiques, habituels, datés par des *Termierella* (zone VII) [2]. Accompagnés de quelques schistes, ces grès forment le tiers inférieur de l'assise (50-60 m). Ils sont suivis de 100 à 120 m de tufs tantôt verts, tantôt violacés, alternant avec des grès feldspathiques ou à éléments volcaniques et des schistes. On y rencontre plusieurs niveaux à *Termierella*, dont le dernier près du sommet de la série. Cet ensemble plonge sous les schistes à *Myopsolenus magnus* (zone VIII) qui marquent le début du cycle sédimentaire Acadien [2].

Au point de vue pétrographique, pour lequel nous avons été conseillés par Mme E. Jérémine, de véritables tufs volcaniques n'ont été reconnus que le long de la bordure Nord de l'Anti-Atlas (Sous, bord Est de la plaine de Tiznit). Ils sont constitués presque uniquement de matériel volcanique andésitique ou trachytique, en débris mal roulés et mal calibrés : cendres, lapillis. Plus rares sont les brèches volcaniques. Aux affleurements, les bancs à granulométrie dégradée (« graded-bedding ») sont fréquents. Il s'agit sans doute de tufs sédimentés dans la mer. Cependant dans la majorité des échantillons étudiés, le matériel volcanique est mélangé en quantités variables aux grains de quartz, ce qui semble indiquer ou bien une sédimentation simultanée des cendres et des sables ou bien des remaniements sous-marins évoquant la « resédimentation » de Kuenen et Migliorini. De tels tufs remaniés deviennent la règle au Sud de l'Anti-Atlas, où les colorations violacées tendent à disparaître. On y rencontre des types différents caractérisés par la grosseur variable de grain et par la quantité

de plus en plus faible de matériel volcanique au fur et à mesure qu'on s'éloigne vers le Sud, le Sud-Est ou le Sud-Ouest. En outre les intercalations de grès quartzeux plus ou moins feldspathiques exempts de matériel volcanique augmentent en nombre et en importance. La généralité de telles alternances doit sans doute indiquer la répétition des éruptions volcaniques lointaines.

La présence de tufs remaniés a été reconnue au Sud-Ouest jusqu'au-delà du Foum Assaka (embouchure de l'oued Noun; à 150 km au Sud-Ouest d'Amouslek). Ils existent aussi sur le pourtour nord du massif de Taïssa-Guir, mais n'atteignent pas la transversale d'Aferkert. Vers l'Est on les reconnaît le long de la bordure Sud de l'Anti-Atlas depuis la région d'Adaï jusqu'aux approches d'Akka (à 100 km au Sud-Est d'Amouslek). En particulier on peut observer leur disparition progressive entre les oueds Tamanar, Tadakoust et Tamezrar.

Une telle distribution de tufs ne pouvait être expliquée que par l'existence de volcans importants quelque part au Nord de l'Anti-Atlas. Effectivement L. Neltner ([3]) indique la présence de laves andésitiques au sommet du Géorgien dans l'Ounein, l'Agoundis, la dorsale d'Oucheddene, etc. En outre, les études géologiques de G. de Koning dans la région d'Agadir ou Anzizen et de M. Moussu dans l'Ounein (travaux inédits) ont confirmé la présence d'éruptions volcaniques andésitiques et basaltiques sensiblement au même niveau stratigraphique que les tufs d'Amouslek ([4]). L'identité de faciès de toutes ces formations volcaniques a été, en outre, constatée au cours de tournées communes, dont certaines ont été faites en compagnie de M. P. Fallot.

Partant de ces données, l'étude générale du Bloc occidental du Massif Ancien du Haut-Atlas sur photographies aériennes, a révélé par continuité une vaste répartition du complexe volcanique de la fin du Géorgien. Ce complexe existe dans toute la zone axiale et se continue au Nord dans la majeure partie des Seksaoua, des Guedmioua et pratiquement dans la totalité des Goundafa (notamment le massif lavique de l'Adrar Takoucht à l'Ouest du N'Fis découvert par W. van Leckwijck et attribué au Précambrien III, appartient à la même formation) ([5]).

Il est encore difficile de distinguer la part qui revient aux laves et aux tufs au sein de ce complexe qui couvre une superficie de 100 km Est-Ouest sur 30 à 40 km Nord-Sud. Il est cependant certain qu'une activité volcanique intense a régné à cette époque dans la majeure partie du Haut-Atlas occidental. Elle dénote d'importants mouvements tectoniques qui se sont, d'ailleurs, traduits par des émersions. En effet, le complexe volcanique est souvent accompagné de conglomérats, déjà observés par L. Neltner ([3]).

La présence dans le Sud marocain de cette phase orogénique de caractère très général a été annoncée dès 1948 ([1]). Elle peut être comparée à la

phase cadomienne d'Europe ou, mieux, à la phase salaïrienne de la Sibérie, comme l'a suggéré récemment P. Hupé (6). Parmi les trois ou quatre indices de faibles mouvements tectoniques que cet auteur signale dans l'Anti-Atlas, seule la légère discordance d'Ouriked n'Ourmest qui se place au sommet des grès terminaux, correspond à cette phase. Les autres indices traduisent à notre avis une instabilité du tréfonds qui caractérise la fin du Géorgien et ne cessera qu'avec le dépôt uniforme des schistes à *Paradoxides* de l'Acadien dont on connaît la vaste extension au Maroc. Ce sont tantôt des apports de matériel grossier, des apparitions précoces de lits de tufs, voire des aspects discordants, tantôt, au contraire, des tendances locales à la subsidence. On les connaît autant avant (indices précurseurs) qu'après (indices posthumes) la phase principale qui, elle, se place vers la fin de la zone VII à *Termierella.*

(1) G. Choubert, *C. R. XVIIIe Cong. Géol. intern. Londres*, 1948, Part. XIV, p. 29-44 et *Monogr. Rég. XIXe Congr. géol. intern. Alger*, 1952, n° 6, p. 77-194.

(2) P. Hupé, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 103, 1952.

(3) *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 42, 1938.

(4) Dans l'*Histoire géologique du Domaine de l'Anti-Atlas* (G. Choubert, *loc. cit.* 1952), les laves de la région d'Agadir ou Anzizen ont été par erreur, classées dans l'Acadien et comparées aux éruptions volcaniques de la fin de l'Acadien du flanc sud du djebel Ougnat.

(5) *Carte géologique du Maroc au 1/500 000e, feuille Marrakech* (sous presse).

(6) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 971.

GÉOLOGIE. — *Précisions nouvelles sur l'Ordovicien inférieur de la Méséta marocaine occidentale.* Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

La découverte d'*Azygograptus hichsii* Hopk. dans la série schisto-gréseuse à *Calymene tristani* et *C. aragoi*, et les analogies avec la Montagne Noire, conduisent à revoir les faunes de l'Ordovicien inférieur. Ce système comprend ici : 1° une série schisteuse de l'Arénig inférieur et moyen; 2° une série schisto-gréseuse de l'Arénig moyen ou supérieur. Il y a lacune de tout le Llandeilo et de l'Ordovicien supérieur.

L'Ordovicien de la Méséta marocaine occidentale, entre Casablanca et les Rehamna, présente une succession stratigraphique constante et simple, que l'on peut résumer ainsi (1); sur les grès d'El-Hank, dont l'âge est encore imprécis, viennent en concordance : *a.* une série schisteuse; *b.* une série schisto-gréseuse de type flysch. Chaque série a de 500 à 700 m de puissance. La série schisteuse a fourni surtout des Graptolites qui la datent de l'Arénig (ou du Skiddaw), la série schisto-gréseuse surtout une faune de Trilobites (*Calymene tristani*, *C. aragoi*, etc.) que l'on rapporte au Llandeilo dans tout le Maroc.

Deux faits remettent en question l'âge de cette série schisto-gréseuse de la Méséta occidentale. D'une part les analogies avec l'Arénig moyen de la Montagne Noire, d'autre part la découverte d'*Azygograptus hicksii* Hopk., en compagnie de *C. tristani*, *C. aragoi*, *Calymenella* aff. *media* Barr., entre Daourat et Oued-Bers (en 252,1/264,2). Ce Graptolite a vécu en Angleterre à l'Arénig moyen.

Passons en revue les fossiles de valeur stratigraphique connus dans l'Ordovicien de notre région. Soulignons d'abord que les identifications des espèces marocaines comportent des incertitudes. Les individus ne sont évidemment pas rigoureusement identiques aux types décrits en Europe, avec des figurations d'ailleurs imparfaites. On a le choix entre deux méthodes : créer systématiquement des espèces nouvelles, voisines des espèces classiques; mais ceci obscurcit les corrélations de la stratigraphie marocaine avec l'Europe. Ou bien faire des identifications lorsque les différences avec le type paraissent minimes, quitte à préciser ultérieurement, par la création de variétés par exemple; c'est ce que je me suis efforcé de faire.

La liste qui suit réunit aux espèces que j'ai signalées et décrites en 1951, quelques fossiles découverts récemment.

Principaux fossiles de la série schisteuse. — A. *Graptolites*. — Pour mémoire : *Schizograptus* aff. *quebecensis* Ruedemann, à la base de la série. Dans la masse des schistes j'ai identifié : *Didymograptus simulans* Elles et Wood des zones 4 et 5; notons que ce fossile a été retrouvé dans la Montagne Noire avec une faune graptolitique de l'Arénig moyen [2]; il existe aussi d'après J. Péneau dans le Sud-Est du Massif armoricain, ainsi que le suivant, avec le même âge. *D. hirundo* Salter, qui est de la zone 5 anglaise. *D.* cf. *nitidus* Hall, trouvé à Imfout, est un fossile dont toutes les espèces affines connues en Angleterre ont vécu à l'Arénig moyen.

D. bifidus Hall doit être rangé à part, car il provient de schistes, visibles seulement dans une excavation près de Bir-Akhal, dont les rapports précis avec la série schistogréseuse sont inconnus; en Angleterre il caractérise la zone 6, mais existe déjà dans l'Arénig moyen.

B. *Trilobites*. — *Ogygites desideratus* Barr. a été ramassé en compagnie de *D.* cf. *nitidus*. L'espèce type est du niveau Ddl de Bohème, parallélisé avec la base du Llandeilo anglais. Mais il existe, selon Koliha (1937) des espèces très voisines dès le Llanvirn inférieur. Les trois espèces suivantes méritent une mention spéciale, parce qu'elles proviennent de schistes d'un puits situé dans la région de l'oued Merzeg, à la limite des affleurements de la série schisto-gréseuse; la structure est complexe et imparfaitement connue à cause du manteau récent [3]; il est possible que le gisement appartienne en réalité à la série schisto-gréseuse. Ces Tribolites sont : *Calymene aragoi*, *Plesiomegalaspis graffi* Thoral, *Niobe fourneti*

Thoral. Les deux derniers furent décrits dans l'Arénig moyen de la Montagne Noire, où *C. aragoi* existe aussi probablement (vide infra).

PRINCIPAUX FOSSILES DE LA SÉRIE SCHISTO-GRÉSEUSE. — A. *Graptolites.* — *Azygograptus hicksii* Hopkinson est en Angleterre de la zone 4. Les formes voisines sont cantonnées à ce niveau. Parmi elles, *A. eivionicus* Elles aurait été retrouvé dans l'Arénig moyen de la Montagne Noire ([2]).

Au Nord de notre région, à Tiflet, J. Destombes ([4]) a signalé la présence de *Didymograptus bifidus* et *D.* cf. *murchisoni* Beck dans une série schisto-gréseuse que ses Trilobites rapprochent de la nôtre.

B. *Trilobites.* — Cette faune comprend surtout des Calyménidés et des Asaphidés. *Calymene aragoi* et *C. tristani* sont réputées d'âge surtout Llandeilo en Europe occidentale; mais elles existent, ou des espèces très voisines, dès l'Arénig moyen de la Montagne Noire ([2]). Un examen rapide de matériaux inédits de M. Thoral me fait penser qu'il en est de même pour *C. attenuata* Gigout, *C.* aff. *pulchra* et *Calymenella* aff. *media* du Sud-Ouest de Casablanca. L'espèce *Homalonotus rarus* Corda a été trouvée dans le niveau D 2 de Bohème, soit le Llandeilo. Parmi les Asaphidés, *Asaphus alienus* Barr. est du Ddl Bohémien, équivalent du Llandeilo inférieur; *A. peltastes* a été décrit dans le Llandeilo anglais.

Conclusions. — Ainsi les Trilobites de la série schisto-gréseuse légitimaient son attribution au Llandeilo. Les découvertes récentes nous obligent à la vieillir. L'échelle des Graptolites d'Angleterre ne peut pas être utilisée rigoureusement : on trouve *Azygograptus hicksii* (de la zone 4) à un niveau certainement supérieur à *Didymograptus hirundo* (de la zone 5) et au moins égal à celui de *D. bifidus* (zones 5 et 6). De telles différences d'âges et longévités des Graptolites en Angleterre et au Maroc ne sont d'ailleurs pas un fait nouveau ([5]).

On peut aussi s'appuyer sur les analogies de l'ensemble de la faune avec la Montagne Noire qui, Péninsule Ibérique mise à part, est le point de comparaison bien étudié le plus rapproché. Ces arguments nous conduisent à ranger notre série schisto-gréseuse dans l'Arénig moyen ou supérieur. L'Ordovicien de la Méséta marocaine occidentale se présente alors ainsi, de haut en bas :

Gothlandien en concordance, au toit.

Série schisto-gréseuse, à *Azygograptus hicksii*, *Didymograptus bifidus*, *Calymene aragoi*, *C. tristani*, *C. attenuata*, *C.* aff. *pulchra*, *Calymenella* aff. *media*, *Homalonotus rarus*, *Asaphus alienus*, *A. peltates*, *A. imfouti*, etc. = Arénig moyen ou supérieur = Llanvirn inférieur.

Série schisteuse, à *Didymograptus simulans*, *D. hirundo*, *D.* cf. *nitidus* *Ogygites desideratus* = Arénig moyen.

Série schisteuse, base à *Schizograptus* aff. *quebecensis* = Arénig inférieur ou moyen.

Quartzites d'El-Hank, au mur.

Ces conclusions peuvent entraîner des rectifications dans la stratigraphie de l'Ordovicien en d'autres points du Maroc. Il est cependant très vraisemblable que plusieurs espèces de la faune à *C. tristani* et *C. aragoi* ont persisté au Llandeilo, dans le Sud marocain notamment.

A l'Est de notre région, dans le Maroc central de H. Termier, l'Ordovicien inférieur n'a pas encore fourni de documents précis, alors que le Llandeilo et le Caradoc sont bien connus. Une mise au point récente (6) annonce la découverte dans la région de Christian d'une faune à *Niobe* cf. *fourneti* Thoral, cf. *Plesiomegalaspis graffi* Th., *Calymene* sp. Ce sont des éléments qui rappellent notre gisement de l'oued Merzeg. On peut donc espérer trouver dans le Maroc central un Ordovicien inférieur voisin de celui de la Méséta côtière.

(1) M. Gigout, *Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 86, 1951.

(2) M. Thoral, *Ann. Univ. Lyon.*, sect. C, fasc. II, 1941, p. 23. L'Arénig est ici pris dans le sens des zones anglaises 3 à 6 incluses.

(3) G. Lecointre et M. Gigout, *Mém. Serv. géol. du Maroc*, n° 72 *bis*, 1950, p. 23 et J. Destombes et A. Jeannette, *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 7, 1954, p. 149.

(4) *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 13, 1954, p. 294.

(5) H. Termier, *Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 33, 1936, p. 220.

(6) W. van Leckwijk, G. Suter et H. et G. Termier, *Notes Serv. géol. du Maroc*, 11, 1955, p. 15.

GÉOLOGIE. — *Sur le passage par transition de certaines enclaves diabasiques aux serpentines en Nouvelle-Calédonie*. Note de M. **Jacques Avias**, présentée par M. Pierre Pruvost.

J'ai attiré l'attention en 1949 (1) sur des enclaves trouvées en Nouvelle-Calédonie, à la périphérie des massifs de roches ultrabasiques. Elles ont été, entre autres faits, à la base de l'hypothèse génétique nouvelle que j'ai proposée pour les roches ultrabasiques.

Les serpentine et péridotites de Nouvelle-Calédonie sont très généralement associées aux formations volcaniques sous-marines de l'Éocène formant dans la majorité des cas leurs roches encaissantes. Ces dernières : 1° sont toujours profondément modifiées au voisinage immédiat des serpentines; 2° se retrouvent parfois à l'état d'enclaves plus ou moins modifiées et transformées dans les serpentines; le terrain, en certains points, montrant un passage graduel des formations encaissantes aux serpentines, ceci suggère, pour les chaînes de type alpin en particulier, une genèse par *métamorphisme de coulées volcaniques sous-marines finogéniques* (1).

L'étude des enclaves et des roches de contact est difficile, la plupart des

minéraux étant en paillettes ou fibres extrêmement fines et de composition intermédiaire entre chlorites classiques et antigorite, minéraux structuralement très voisins. Leur mélange empêche le plus souvent l'étude microscopique, chimique ou radiographique précise. Cependant la combinaison de ces trois méthodes permet d'apporter des résultats suffisants pour éclairer le problème de leur origine.

Sur le terrain, les enclaves se montrent plus ou moins sphériques, ellipsoïdales ou anguleuses. Leur diamètre varie de quelques centimètres à plusieurs mètres. La roche, de couleur généralement gris vert foncé, est extrêmement tenace. Massive au centre des enclaves, elle prend à la périphérie un aspect lustré et feuilleté, vert clair ou bleu violet, ces feuillets étant harmoniques avec ceux de la serpentine schisteuse qui les emballe. La zone feuilletée de transition est d'ailleurs souvent réduite à quelques centimètres d'épaisseur. Dans les petites enclaves, le cœur est blanc-verdâtre, puis on a une sorte d'écorce, de 1 ou 2 cm d'épaisseur, vert foncé, presque noire, elle-même suivie d'une zone schisteuse ou feuilletée plus ou moins verte ou bleu vert que l'on distingue très difficilement de la serpentine encaissante.

Au microscope, et suivant les cas, on peut observer divers stades de transformation depuis les dolérites encore typiques, dont les minéraux, bien que chloritisés et épidotitisés, sont encore relativement bien conservés, jusqu'à des masses entièrement chloritisées, mais dans lesquelles on reconnaît encore les fantômes chloriteux incolores et translucides des feldspaths. Le contour géométrique de ces derniers est souvent souligné par des zones chloriteuses rendues jaunâtres et presque opaques par d'innombrables inclusions, de diamètre généralement inférieur à 1 μ, rapportables à du sphène, d'après leur haute réfringence et les analyses chimiques. Cette zone passe elle-même périphériquement à une matrice presque uniquement chloriteuse, avec traînées ou réseaux de matière isotrope et d'oxyde de fer qui, d'abord homogène, acquiert une structure feuilletée qui la relie progressivement aux feuillets de serpentine.

Cinq catégories de paillettes chloriteuses peuvent y être le plus souvent distinguées. On y a également de beaux cristaux de leucoxène, associés à des amas d'ilménite et de magnétite, parfois d'allure arachnoïdienne en traînées soulignant les contours des anciens feldspaths. Dans certaines enclaves, se développe la zoïzite très typique.

Aux rayons X les différentes parties de ces roches donnent des diagrammes difficiles à interpréter, vu la difficulté extrême d'isoler les différents minéraux et parcelles, ainsi que leur grande parenté. Cet examen montre cependant qu'à côté de raies pouvant indiquer la présence d'épidote et de fedspaths, on a surtout des raies indiquant les minéraux du « groupe des chlorites ». Certaines correspondraient à des chlorites typiques, mais d'autres, observées dans la zone de transition, font hésiter entre certaines chlorites spéciales, telles que chamosite et antigorite, ou des minéraux non encore décrits.

L'analyse chimique confirme ce que laissent prévoir l'examen sur le terrain et l'examen microscopique. La composition chimique passe graduellement de celle des diabases à celle des serpentines, si l'on part du cœur vers la périphérie des enclaves à structure doléritique fantôme encore reconnaissables (tableau). La périphérie s'appauvrit en SiO_2, en chaux, en Fe_2O_3, tandis qu'elle s'enrichit en FeO, en MgO et en eau combinée.

Analyses de A. Behr.

	Enclave (J. A. 4360 D) périphérie P.	Enclave (J. A. 4360 D) cœur C.	Teneurs périphérie sur cœur.	Enclave (J. A. 5191) cœur.	Enclave (J. A. 6055 A) dolérite peu modifiée.
SiO_2	27,16	31,00	—	31,27	47,40
Al_2O_3	15,22	14,85	~	7,83	16,06
Fe_2O_3	4,60	7,25	—	8,69	5,06
FeO	15,72	10,63	+	4,38	5,46
MnO	1,74	0,39	+	0,85	0,14
MgO	20,41	7,25	++	33,26	5,97
CaO	2,84	19,50	— —	1,05	5,66
Na_2O	traces	traces	~	traces	2,84
K_2O	»	»	~	»	0,39
TiO_2	3,10	3,10	~	1,80	2,80
P_2O_5	0,18	traces	+	0,39	0,82
H_2O 105°	0,17	0,12	~	0,16	0,70
H_2O combin.	8,43	4,82	++	10,68	5,10
p. au feu	0,95	0,76	....	0,42	0
Total	100,52	99,67	....	100,78	98,40

Bien que le phénomène soit rarement observable (sur plus de 1500 km² d'affleurements de roches ultrabasiques, je n'ai trouvé qu'une vingtaine de points dans lesquels contacts ou enclaves soient visibles), il est remarquable que des études récentes dans les Alpes, menées indépendamment, aient montré la présence d'enclaves analogues à celles dont j'avais annoncé l'existence en Nouvelle-Calédonie en 1949, mais sans les décrire d'une façon détaillée. M. M. Vuagnat et son élève, F. Jaffé ([2]), ([3]), ([4]) ont observé et soigneusement étudié des enclaves de même nature dans les serpentines des Alpes. Ils ont proposé de les désigner sous le nom d'*ophisphérites*, la surface des enclaves qu'ils ont trouvées dans les Alpes étant toujours sphérique. En réalité, les « ophisphérites » sont un cas particulier des « enclaves d'origine diabasique » que l'on peut trouver dans les serpentines et dont beaucoup ne sont pas sphériques, mais ellipsoïdales ou anguleuses, et sans écoarce ussi tranchée par rapport au cœur que celles décrites dans les Alpes.

Sans pouvoir m'étendre ici sur le détail des faits, ni sur les interprétations possibles, pour lesquelles je renvoie à un Mémoire en préparation, je conclurai en insistant sur la puissance de l'argument que constituent les phé-

nomènes décrits, tant par M. Vuagnat et F. Jaffé que par moi-même, pour l'hypothèse que j'ai avancée en 1949 d'une genèse métasomatique de certaines serpentines (5), à partir d'anciennes laves volcaniques sous-marines, que cette genèse métasomatique ait lieu par l'intermédiaire d'un fluide épithermal riche en magnésium (3), (2) ou qu'elle ait lieu par diffusions ioniques et réorganisations structurales, principalement dans le solide (1) (6), au cours du plissement et du métamorphisme de ces formations volcaniques.

(1) J. Avias, *Proceed. 7 th Pacific Science Congress N. Zélande*, **2**, Auckland and Christchurch, 1949, *b*-1953, p. 147-151, et *Bull. Soc. Géol. France*, 5e série, **19**, 1949, p. 439-452.

(2) F. C. Jaffé, *Bull. Suisse Min. et Pétrogr.*, **35**, fasc. **1**, p. 1-150, *pl.* I-III.

(3) M. Vuagnat, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, **76**, p. 438-450.

(4) M. Vuagnat et F. C. Jaffé, *Arch. des Sc. de Genève*, **7**; **1**, p. 5.

(5) Les enclaves décrites ici ne peuvent, *a priori*, être trouvées dans des serpentines issues du métamorphisme d'autres roches, par exemple de roches dolomitiques.

(6) J. Avias, *Relations minéralogiques et géochimiques entre les roches ultrabasiques, leurs inclusions, leurs enclaves et les roches encaissantes en Nouvelle-Calédonie.* (Communication au Colloque Intern. de Pétrogr., Nancy, 4-11 septembre 1955, en cours d'impression dans *Sciences de la Terre.*)

GÉOLOGIE. — *Conditions de gisement et âge de l'uraninite du Bas-Cavally (Côte d'Ivoire).* Note de MM. **Jacques Bernazeaud, Arnold Grimbert, Bertrand Lazard, Raoul Roth** et **Henri Sanselme**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En 1927, M. Aubert de la Rüe signala l'existence de minéraux uranifères dans le cercle du Bas-Cavally : il s'agissait d'autunite en enduits dans les pegmatites de Djickla. En 1950, une mission du Commissariat à l'Énergie atomique découvrit une minéralisation primaire à *uraninite* près des villages de See, Grabo et Nékaounié, situés respectivement à 50, 70 et 100 km au Nord de Tabou, chef-lieu du cercle (1).

On considère actuellement encore le Bas-Cavally comme constitué d'un socle très érodé de « granito-gneiss » sur lequel flottent des lambeaux résiduels de roches métamorphiques (roches vertes, schistes divers, micaschistes et paragneiss). Ces lambeaux métamorphiques ont été rattachés en bloc au *Birrimien*, l'âge des « granito-gneiss » restant mal fixé. La direction tectonique Nord-Est à Nord-Nord-Est domine. L'ensemble des formations est recoupé perpendiculairement par de gros filons de dolérite à pigeonite. Les points uranifères sont localisés dans des intercalations pegmatitiques du complexe métamorphique défini plus haut. Voici leurs caractéristiques :

Grabo. — Le village est situé sur une bande fortement redressée de gneiss à grain fin, avec biotite très abondante, grenat et un peu de sillimanite. Partout, on y observe des « yeux » de quartz, et des filons lenticulaires de pegmatite,

concordants avec la direction Nord 70 et Nord 80° Est des gneiss, où ils s'alignent en chapelets. La pegmatite uranifère affleure à 120 m à l'Ouest du point géodésique de Grabo, dans le lit du ruisseau Nopa. C'est une lentille longue de 25 m avec une largeur maxima de 3 m. Elle se pince rapidement en direction, ainsi qu'à la profondeur de 3 m. C'est une pegmatite potassique, à muscovite et biotite avec microcline aux épontes, zone intermédiaire de microcline perthitisé et noyau axial de quartz enfumé. Comme minéraux accessoires, on a par ordre d'abondance décroissante : almandin, tourmaline, magnétite, zircon gris, monazite verte et apatite. La minéralisation consiste en pyrite, diffuse partout dans la pegmatite et dans le gneiss encaissant, et en uraninite concentrée surtout dans le microcline perthitisé. Elle existe en cubes parfaits de 0,2 à 4 mm d'arête, parfois altérés superficiellemeut en gummite. Elle est souvent associée au zircon, les deux minéraux s'interpénétrant mutuellement. La densité est de 8,91. Dans les fissures du quartz axial, existe une minéralisation secondaire à autunite et renardite.

Nekaounié. — Le point reconnu est situé à 2 500 km au Nord du village. On a affaire à des septa pegmatitiques très quartzeux, intercalés dans des gneiss à biotite et grenat. L'uraninite en cristaux analogues à ceux de Grabo, apparaît surtout en plein quartz. Elle est associée à des lamelles de molybdénite, à de la pyrite et à de la chalcopyrite. Cette dernière semble tardive car elle remplit des fissures de quartz, où elle s'associe à un peu de dolomie.

See. — La minéralisation, repérée dans un filon de pegmatite à microcline recoupé par le ruisseau Kobouli, est tout à fait analogue à celle de Nékaounié, tant par sa nature que par ses conditions de gisement.

Les analyses effectuées portent sur le matériel de Grabo. Trois prises, faites par triage de cristaux particulièrement frais ont donné les résultats suivants :

	Prise I 697 mg (%).	Prise II 532 mg (%).	Prise III 612 mg (%).
U_3O_8	77,78	77,79	77,61
PbO	20,96	20,93	20,91
ThO_2 + terres rares	0,49	0,40	0,40
Th	0,2	(une seule analyse)	–

Il apparaît de plus, à l'analyse, de petites quantités de silice, de fer et d'alumine. Fait important, ni l'examen macroscopique, ni l'examen microscopique (14 sections polies) n'ont montré l'existence d'un minéral primaire plombifère (pas de galène en particulier).

Partant de ces analyses, P. Pellas avait déduit, par application des graphiques de Wickman, un âge de 1 780 millions d'années ([2]).

L'analyse isotopique a porté sur 300 mg d'iodure de plomb préparé à partir de cristaux d'uraninite, choisis parmi les plus frais. La composition isoto-

pique (³) rapportée à $^{206}Pb = 100$ est

$$^{204}Pb = 0{,}019 \pm 0{,}001, \quad ^{206}Pb = 100, \quad ^{207}Pb = 12{,}06 \pm 0{,}06, \quad ^{208}Pb = 0{,}76 \pm 0{,}02.$$

La présence de thorium dans la proportion $Th/U = 0{,}01$ rend compte de 0,3 de ^{208}Pb. Le ^{204}Pb et le reste du ^{208}Pb sont dus à du plomb « ordinaire » qui contribuera aussi à $0{,}2 \pm 0{,}1$ % du ^{206}Pb et $1{,}7 \pm 0{,}5$ % du ^{207}Pb.

L'incertitude sur les corrections provient de celle sur la composition isotopique des plombs ordinaires (⁴). D'où $^{206}Pb/^{207}Pb = 8{,}40 \pm 0{,}1$ et l'âge isotopique (⁵) :

$$t = 1950 \pm 20 \text{ millions d'années.}$$

L'écart entre les deux déterminations, très largement supérieur à la précision des mesures, peut provenir de pertes de plomb survenues soit au cours de l'histoire du minéral, soit au cours des traitements chimiques et qui diminuent le rapport Pb/U.

L'âge isotopique, lui, n'est influencé que par les pertes de plomb survenues au cours de l'histoire un peu ancienne du minerai et par les contaminations de plomb ordinaire. Ces dernières sont ici négligeables, et les traitements chimiques ne peuvent introduire de perturbation. La détermination basée sur le rapport isotopique paraît donc la plus probable.

(¹) Les déterminations minéralogiques sont dues à M. J. Chervet, Chef du Service de Minéralogie du Commissariat à l'Énergie atomique et à ses collaborateurs : Mlle M. Le Mercier et M. J. Geffroy.

(²) MM. Chervet, Guillemin, Pellas et Mme Hemery, *Rapport C. E. A.*, 236.

(³) G. Ducheylard, B. Lazard et R. Roth, *J. Chim. Phys.*, 50, nº 10, 1953, p. 497-500.

(⁴) C. B. Collins, R. M. Farqhar et R. D. Russell, *Phys. Rev.*, 88, 6, 1952, p. 1275.

(⁵) *Cf.* par exemple F. Begemann, M. V. Buttlar et G. Houtermans, *Geologica et Cosmochimica Acta*, 4, 1953, p. 21-36.

GÉOLOGIE. — *Remblaiement de l'ancien bassin supérieur de la Loire par les basaltes du Velay.* Note de M. **Jean Crosnier Leconte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une précédente publication (¹) j'ai donné quelques indications préliminaires sur l'existence d'un ancien lit de la Loire dans la région d'Arlempdes (Haute-Loire).

L'étude des anciens lits de la Méjane montre que celle-ci suivait la rive gauche de la rivière actuelle. Son tracé recoupe tous les ravins actuels de la rive gauche, en particulier ceux de Saint-Arcons et de Coulomb; elle rejoignait l'ancienne Loire au-delà de Freycinet (dépôts alluviaux anciens sous le ruisseau de Barge et le cimetière de Saint-Arcons). Une deuxième vallée ancienne de la Méjane, moins profonde et probablement moins

ancienne, remblayée par des basaltes, se voit en rive droite de la Méjane actuelle en face du ruisseau de Coulomb, sur rive gauche à l'amont de Villard et sous le village du Suc. Dans l'éperon rive gauche de la Loire entre le confluent de la Méjane et Arlempdes, le cristallin visible à la base appartient au versant rive droite de l'ancienne Loire. Celle-ci traverse la Méjane actuelle à 500 m du confluent, passe sous les basaltes du plateau du Suc et ressort dans les prairies à l'Est du cimetière d'Arlempdes. Dans cette section le comblement de l'ancien lit se décompose en deux unités : 1° remblaiement alluvial dans les 62 m inférieurs, de 805 à 872, comportant des niveaux à sables et galets et des niveaux micacés à végétaux en cours d'étude; 2° au-dessus de 872 à 929, coulées de basalte à faible pendage Nord-Ouest probablement trois coulées avec par places des dépôts intercoulées.

L'étude de l'éperon 912 à l'Ouest d'Arlempdes, de même que l'amphithéâtre d'entrée de l'ancienne Loire au Nord-Ouest d'Arlempdes sous le plateau de Masclaux, montrent que nulle part vers l'aval on ne retrouve un remblaiement alluvial de même importance que celui du Sud-Est d'Arlempdes. L'éperon 912 est, jusqu'à 825 (toit du granite du château) constitué de coulées superposées sans niveaux intercoulés apparents. Le remplissage de la section de l'ancien lit compris entre Arlempdes et le vallon des Fouragettes (Ouest de Goudet) est aussi constitué pour la plus grande part de basaltes. Toutefois la comparaison des quatre profils étudiés entre Arlempdes et le ravin des Fouragettes montre que sur la moitié au moins de ce secteur on peut encore distinguer deux ensembles : les 70 m inférieurs comportent des alternances de coulées de basaltes et de dépôts alluvionnaires constitués, tantôt de galets de granite et de basalte, tantôt de silts micacés à végétaux. En particulier les dix derniers mètres supérieurs de ce remplissage de base sont de ce dernier type sur les deux profils. Sur les 60 m inférieurs, coulées et niveaux alluviaux se relaient dans le sens du lit. Dans le sens de la largeur la bande d'argile au niveau relatif + 60 à + 70 paraît occuper toute la largeur de l'ancienne vallée. Il n'en est pas de même pour toutes les unités du remplissage. Par exemple, le niveau intercoulées 900 (cote relative + 104) est constitué vers l'Ouest de projections volcaniques passant vers l'Est à des dépôts fluviatiles sables et galets, puis plus à l'Est encore à des sables argileux dans lesquels a été trouvé un fragment de dent de Mammifère. Au cours du remblaiement principal, le lit était repoussé vers l'Est, amorçant le déplacement aboutissant à l'épigénie actuelle.

Au-dessus de la cote 900, et jusqu'à la cote 950 les niveaux intercoulées sont représentés par des produits d'origine volcanique, analogues à ceux de l'intercoulée visible à la cote 930 le long de la route de Goudet à Ussel dans le ravin des Fouragettes. Les sondages n'ont plus montré de dépôts fluviatils.

Dans la partie supérieure du vallon des Fouragettes, on observe le long de

la route les niveaux intercoulées suivants : 1° vers 990, deux niveaux intercoulées séparés par 1 m de basalte alvéolaire : le dépôt supérieur ne comporte aucun élément granitique, le niveau inférieur est une argile fine micacée (plongement Nord-Est 15 à 20°); 2° vers 970, deux niveaux intercoulées de produits volcaniques séparés par 3 m de basaltes en orgues; 3° vers 950 intercoulée ondulée, produits volcaniques; 4° vers 945 intercoulée à sable fin micacé; 5° vers 930 intercoulée de type volcanique. Cette coupe montre une nette différence avec les coupes des vallons de Freycinet, l'épaisseur des coulées y est souvent très faible, alors qu'à Arlempdes-Freycinet elles sont de l'ordre de 15 à 25 m. Toutefois il est peu logique de raccorder entre elles des coulées à grande distance étant donné tous les phénomènes accessoires qui interviennent (relais de coulées, recreusement temporaire et remblaiement par des coulées ultérieures, modification ou changement de failles d'alimentation, etc.). Le remblaiement du haut du vallon des Fouragettes correspond à un amaigrissement général des coulées. L'ensemble des profils et des observations de surface montre qu'au début du comblement, l'arrivée des basaltes se faisait relativement lentement et vraisemblablement par les affluents de la rive gauche de l'ancienne Loire. En particulier la Méjane ancienne pourrait être à l'origine de l'arrivée des basaltes de base bouchant l'ancienne Loire vers Arlempdes et provoquant l'alluvionnement important à l'amont de ce village. Des phases de recreusement ont pu se produire au cours de cette première période, entraînant localement des épigénies, en particulier aux environs d'Arlempdes. Cette période semble avoir duré un certain temps. Elle est très probablement pré-villafranchienne.

Ensuite des éruptions beaucoup plus considérables envahissent tout l'ensemble du réseau ancien, éruptions du type volcan de fissures. Sous le plateau de Masclaux l'ancien lit est remblayé par deux ensembles séparés par l'intercoulée 900. Il est probable que chacun d'eux représente plusieurs coulées successives, de l'ordre de cinq, entre 850 et 950. Au sommet du plateau de très petits volcans percent en dernière phase les coulées et projettent des bombes et lapillis : volcans de Masclaux et de Montagnac. Certains cirques sont probablement des volcans d'explosion (rive gauche de la Loire à l'amont de Goudet).

A l'amont d'Arlempdes, le tracé de l'ancienne Loire a été déterminé jusqu'à la région d'Usclades : sa pente est légèrement supérieure à celle de la Loire actuelle, il la recoupe en de nombreux points. Le remblaiement est beaucoup moins important que dans le Velay, type coulées de vallées; il existe des niveaux à galets très altérés et à silts (Pont de la Borie, Soubrey).

A l'aval de Goudet, les coulées de la vallée actuelle n'appartiennent pas non plus au même type que celles des plateaux. La coulée de Goudet se rattache à celles du ravin de l'Holme; reposant sur des galets non altérés,

elle est beaucoup plus récente. A mi-hauteur des versants jusqu'à Collandre une coulée de vallée remblaye un ancien lit de la Loire assez ancien, postérieur aux grandes coulées des plateaux, ce lit appartient au cycle de la Loire actuelle. L'ancienne Loire pré-villafranchienne passait à l'Ouest de Ceyssoux, traversait probablement le plateau actuel du Velay entre Saint-Jean-de-Nay et le Vernet et débouchait dans la vallée actuelle de l'Allier vers Chanteuges-Langeac. Ceci résulte : 1° de l'élargissement inexplicable de la vallée de l'Allier à Saint-Arcons-Chanteuges avec disparition du cristallin sur la rive droite; 2° de l'ensemble des observations sur le contact basalte/granite dans la zone Le Vernet, Saint-Jean-de-Nay, Saint-Arcons. Un enfoncement considérable de ce contact est certain que le système de failles de la région ne peut expliquer, alors que toutes les études morphologiques conduisent à la présence d'un ancien lit profond de la Loire. Celle-ci recevait au cours de cette traversée les anciennes rivières orientées Sud-Est-Nord-Ouest descendant de la région du Mézenc et traversant la Loire actuelle dans le secteur Goudet-Le Puy, de même que les anciennes rivières du bassin de la Borne. La Loire actuelle dans les gorges de Peyredeyre est épigénique.

(1) *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 20 décembre 1948.

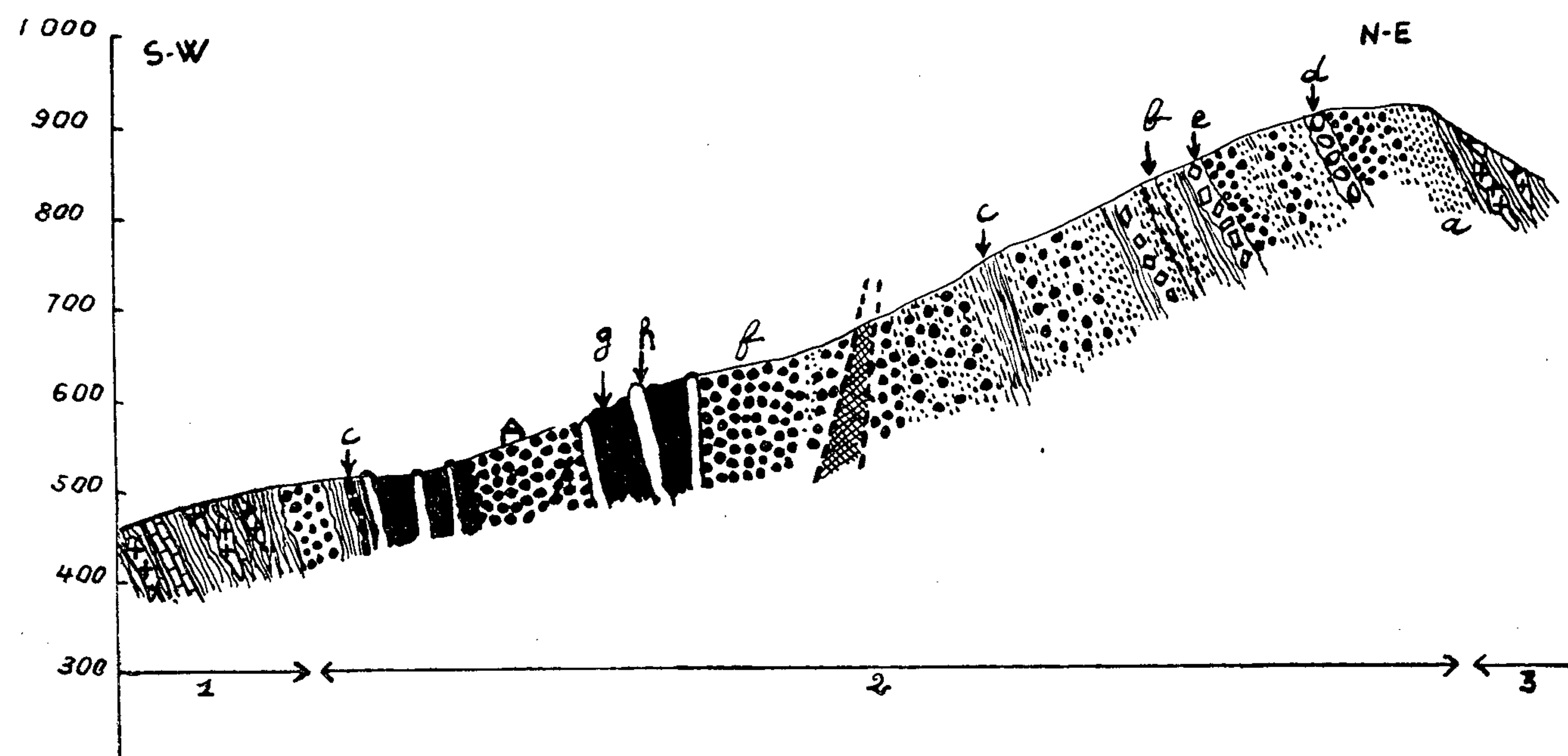
GÉOLOGIE. — *Sur l'importance et la nature des manifestations volcaniques dans le Paléozoïque inférieur des Pyrénées-Orientales.* Note de MM. **Gérard Guitard** et **Pierre Laffitte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Si l'existence d'un épisode éruptif au Caradoc est actuellement bien établie dans les Pyrénées (1) (coulées rhyolithiques avec tufs) on ne connaissait, dans les terrains paléozoïques sous-jacents, que quelques affleurements notés « porphyrite » sur la feuille de Prades. Or, il existe dans la « série de Canaveilles » (2) un complexe volcanique d'âge probablement cambrien dont nous allons préciser l'ampleur et la signification.

1. Massif du Canigou. — Dans la base du Paléozoïque, en intercalations dans les micaschistes de l'épizone et en parfaite conformité, on rencontre des bandes continues de quelques mètres à 100 m de puissance de « micaschistes albitiques ». Au voisinage immédiat de grauwackes et de cipolins, ces bandes deviennent localement plus compactes, essentiellement feldspathiques, évoquant les « flaser porphyrites ».

Ces roches présentent un plan de schistosité et une linéation accusée. De nombreux petits cristaux feldspathiques (1 à 4 mm) plus ou moins arrondis, mais d'aspect rectangulaire dans les sections perpendiculaires à la linéation, leur donnent un aspect *granulé* caractéristique. Ces granules

sont des cristaux d'albite (albite I) souvent brisés et déformés, d'ordinaire très séricitisés et qui n'englobent pas les éléments de la mésostase. Les caractères optiques correspondent approximativement à ceux de l'albite dite de « basse température ». Il convient néanmoins de noter la fréquence exceptionnelle de la macle de Carlsbad ([3]). La mésostase comprend comme phyllites la *muscovite* et la *chlorite*, avec un peu de *biotite*, plus abondante au contact des granites post-tectoniques, du *quartz* en agrégats engrenés ou en mosaïque, qui peut former entre les lits phylliteux des amas qui rappellent les structures de lapilli métamorphiques ([4]), de petits cristaux d'albite limpide (*albite II*). Enfin, il existe en abondance des petits cristaux de *pyrite* et, plus rarement, des *structures reliques* : débris felsitiques, résidus de métasilicates. Les minéraux du groupe de l'épidote sont rares. Les grauwackes associées montrent des débris clastiques de quartz et de plagioclase.



2. Massif de l'Albère. — Ces « roches granulées », parfaitement reconnaissables, ont une grande extension dans la région de Saint-Jean-de l'Albère. Elles sont incluses dans une série monoclinale d'environ 2 500 m de puissance qui a subi une recristallisation syntectonique dans les conditions mésozonales du métamorphisme régional. Elle comprend les termes suivants du Sud-Ouest au Nord-Est (*voir* coupe) :

1° micaschistes à deux micas avec bancs de cipolins (10 m) renfermant des veines et corps granitiques;

2° complexe des gneiss granulés;

3° micaschistes à deux micas finement feldspathiques avec veines et corps granitiques.

Le complexe des « gneiss granulés » est une formation hétérogène où les gneiss granulés (*a*) sont largement prédominants et alternent avec des

intercalations minces (quelques décimètres à quelques mètres) de leptynite leucocrate (*b*), de micaschistes parfois graphiteux (*c*), de cipolins. Nous avons, de plus, observé un conglomérat polygénique (*d*) d'une puissance de 10 m et une formation bréchique à gros nodules évoquant des projections volcaniques. Au sein des gneiss granulés eux-mêmes, on remarque des bancs d'allure conglomératique chargés de cristaux idiomorphes de microcline (*e*) et dont l'habitus est identique à celui de la sanidine.

Ce complexe renferme des roches grenues basiques (*f*), diorites et galbros pouvant passer localement à des roches ultrabasiques (*g*) (gabbro à olivine, hornblendites à olivine), ou, au contraire, à des termes plus acides (diorite quartzique). Le mode de gisement de ces roches, leur association étroite et très capricieuse dans le détail avec des gneiss granulés francs, l'existence de multiples termes intermédiaires, tels que diorites à biotite plus ou moins orientées, indiquent qu'elles sont formées par une recristallisation du type granitisation aux dépens du complexe des gneiss granulés. On retrouve d'ailleurs de nombreux septa ou enclaves de ces derniers. La genèse des termes ultrabasiques peut s'envisager en invoquant soit une recristallisation de roches originellement très basiques, soit une différenciation métamorphique contemporaine de la transformation en roche grenue et affectant le noyau du massif grenu. Cette deuxième hypothèse nous paraît la plus probable. En effet, l'ensemble des roches grenues basiques renferme des filons de pegmatite ou de granite à tourmaline (*h*), d'autant plus nombreux et puissants qu'ils sont encaissés dans des roches plus mélanocrates. L'examen attentif de ces filons nous a montré que la pegmatitisation était le plus souvent guidée par les intercalations de leptynites leucocrates dont il subsiste des enclaves dans les pegmatites. Les roches ultrabasiques et les pegmatites se présentent comme les deux produits extrêmes d'une différenciation métamorphique tardive. Des études complémentaires en cours permettront, sans doute, de préciser ce point.

Origine des « schistes et gneiss granulés ». — C'est à des manifestations volcaniques du type « ignimbrites », tufs et à leurs produits de remaniement qu'il faut avoir recours pour comprendre la signification des gneiss granulés. Des « ignimbrites » de nature andésitique ou trachytique, soumises à des déformations régionales et recristallisant dans des conditions épi ou mésozonales, peuvent donner naissance à des gneiss granulés. Cette interprétation volcano-sédimentaire se trouve corroborée par l'existence de « schistes granulés » dans la série cambrienne de la Montagne Noire, à proximité des calcaires géorgiens ([5]).

Dans les Pyrénées-Orientales, l'importance des « gneiss granulés » semble augmenter d'Ouest en Est. En tous cas, le massif de l'Albère paraît avoir été assez proche d'un centre d'émission : les nombreux dykes de « camp-

tonites et lamprophyres » granitisés de la Costa-Brava (6) en seraient un témoin.

Enfin, à la lumière de ces résultats, on peut se demander si une partie des gneiss infrapaléozoïques des Pyrénées, gneiss massifs et à petits yeux (7), ne résultent pas de la recristallisation de roches ayant une semblable origine.

(1) O. Mengel, *Carte géologique au 1/80 000e de Prades*, 1re éd., 1925; E. Raguin, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 816.

(2) P. Cavet, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 743.

(3) M. Gorai, *Ann. Min.*, 36, 1951.

(4) C. Durrell, *University of California Publication*, 1940.

(5) Renseignements et échantillons communiqués par M. Lefèvre.

(6) A. San Miguel Arribas, *C. R. Congrès Géol. Intern.*, Alger, 1952, Sect. VI, fasc. VI, p. 77-99.

(7) G. Guitard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1955 (sous presse).

GÉOLOGIE. — *Sur le Tournaisien de la vallée du Dra (Sud marocain).*
Note de M. **Henri Hollard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A la suite de la découverte de goniatites, la série gréseuse du djebel Tazout est d'âge tournaisien et non pas strunien. Le Tournaisien est formé d'un terme marneux à goniatites, d'un terme gréseux côtier et se termine par la base de la série de la Bétaïna. Il atteint au total 400 m. La transgression dinantienne dans le Sahara nord-occidental comprend deux poussées distinctes, l'une au début, l'autre à la fin du Tournaisien.

Après la révision de la série de la *Bétaïna*, désormais attribuée au Viséen (1), il fallait reprendre aussi la question du Tournaisien et étudier, par conséquent, les formations gréseuses, réputées struniennes, du djebel Tazout qui longent la rive Sud de l'oued Dra et s'étendent jusqu'à Tinfouchy.

Les *grès du Tazout* sont précédés à Dfeil (pied Nord de la Hammada, méridien de Foum Zguid) par la coupe suivante, débutant au-dessus de la zone IV du Famennien, après 100 m de terrains masqués :

1. (30 m). Marnes grises à minces lits silteux rouges et à lentilles lumachelliques ayant fourni à G. Choubert (2) des Brachiopodes dont l'association est typiquement strunienne.

2. (100 m). Marnes vertes à bancs de grès, quelques lits calcaires et *cone in cone*. Les grès présentent souvent des ripple-marks. Dans les marnes, on trouve la faune suivante : *Cymaclymenia* sp. (zones V et VI), *Lobotornoceras delepinei* Clariond (in *litteris*) (zone VI), et un *Imitoceras* dont l'espèce est connue dans la zone VI de la Saoura (déterminations et renseignements de Mme G. Petter). On peut donc affecter ces marnes à la zone VI qui équivaut approximativement à la zone d'Etrœungt.

Un dernier banc de grès massifs rouges et conglomératiques souligne par des collines surbaissées le sommet de ce terme 2.

3. (150 m). Marnes calcaires à nodules et *cone in cone*, suivis de grès en plaquettes. Les marnes livrent de beaux exemplaires de *Gattendorfia crassa* et *Imitoceras rotatorium* et quelques *Productus* (*Avonia*) *niger*.

4. (150 m). Grès du Tazout.

Le terme 3 appartient à la zone des *Gattendorfia*, dont les auteurs allemands font la zone VII de leur Dévonien supérieur et dont G. Delépine fait du Tournaisien inférieur. Ici, les *Gattendorfia* s'associent à *Imitoceras rotatorium* qui se trouve habituellement dans le Tournaisien supérieur. D'autre part le niveau à *Gattendorfia* est postérieur à la zone d'Etrœungt, dont il est même séparé par un épisode régressif. Cela nous conduit à ranger notre terme 3 dans le Tournaisien inférieur, en laissant les termes 1 et 2 (struniens) dans le Dévonien supérieur.

Les grès du Tazout qui étaient considérés comme struniens doivent donc être placés dans le Tournaisien et, de fait, des gisements trouvés dans les derniers bancs ont livré une faune tournaisienne : *Schellwiennella crenistria*, *Schizophoria resupinata*, *Productus* (*Dictyoclostus*) *vaughani*, *Spirifer tornacensis* (très abondant), *Spirifer ventricosus*, *Spirifer duplicosta*, *Syringothyris* gr. *cuspidata*, etc.

En additionnant les épaisseurs, on obtient 300 m pour la partie étudiée ici du Tournaisien et, au total, 400 m de puissance moyenne, si l'on tient compte des 100 premiers mètres de la Bétaïna ([4]) qui le terminent.

Pour comprendre comment les anciens gisements d'âge strunien concordent avec les faits exposés ci-dessus, il a fallu suivre les différents termes de la coupe de Dfeil vers le Sud et vers l'Ouest, dans la vallée du Dra et le Zemoul. L'étude des photographies aériennes qui donne d'excellents résultats dans ces pays découverts où les séries dures, si continues, tranchent immédiatement dans les argiles, a grandement facilité les raccords entre les coupes établies sur le terrain et tous les termes de Dfeil ont pu être suivis jusqu'à l'extrémité occidentale des affleurements tournaisiens.

On constate alors que les trois barres gréseuses de la coupe du djebel Tazout au Sud-Est d'Assa, c'est-à-dire 250 km au Sud-Ouest de Dfeil telle qu'elle fut donnée par G. Choubert ([3]), passent aux termes de notre coupe de la manière suivante :

a. le niveau de base qui contient la faune strunienne d'Assa aboutit au terme 2 de Dfeil (c'est-à-dire au Strunien);

b. la première barre gréseuse, formée de grès micacés perd son rôle morphologique à l'Est du méridien d'Akka (soit à 120 km à l'Est d'Assa) et passe au terme 3 marneux à *Gattendorfia* de Dfeil. En établissant ce parallélisme nous avons constaté que le gisement de goniatites du confluent

des oueds Akka et Dra, découvert par N. Menchikoff [4] se parallélise avec le terme 3 de Dfeil, ce qui résout l'énigme qu'avait posée la situation de ces goniatites tournaisiennes au-dessous des grès « struniens » du Tazout, ces grès appartenant en réalité au Tournaisien supérieur;

c. la deuxième barre gréseuse, la plus importante, ne subit aucun changement lithologique vers l'Est et c'est elle seule qui reçoit partout le nom de djebel Tazout. Les gisements struniens récoltés plus récemment se situent tous, comme ces derniers, au mur du terme 3. Cette constatation prouve le parallélisme exact des faunes struniennes dans toute la vallée du Dra, en même temps que leur extension verticale limitée à environ 150 m.

La principale variation latérale de faciès qui ressort de l'étude exposée ci-dessus, concerne les termes 2 et 3. Ceux-ci sont surtout argileux à Dfeil, mais sont entièrement gréseux à Assa, ce qui explique le changement d'aspect du djebel Tazout, formé de trois crêtes gréseuses à l'Ouest, alors qu'il est simple à l'Est. En même temps le faciès à goniatites disparaît vers l'Ouest, au fur et à mesure de l'apparition des grès.

Ainsi la mer à *Gattendorfia* n'existait que dans la partie Nord-Est de la vallée du Dra, et ce régime fut d'ailleurs très vite interrompu par les abondantes venues détritiques du djebel Tazout.

Les *Gattendorfia* sont connues depuis longtemps, bien plus à l'Est dans le Gourara, où Meyendorff [5] a montré également l'âge tournaisien de ces niveaux. Ces fossiles ont aussi été trouvés au sommet de la coupe de Fezzou (Maïder), au pied des grès de la falaise, par P. Jacquemont qui m'a autorisé à faire état de cette découverte. Cela montre que la transgression tournaisienne a gagné la région du Dra en venant de l'Est et du Nord-Est, mais, alors que dans le Gourara aucune émersion post-strunienne n'est signalée, l'existence des grès rouges (ou des conglomérats découverts en même position dans le Zemoul par P. Jacquemont) au toit du terme 2 de Dfeil, montre la proximité d'une terre émergée à cette époque.

Les grès du Tournaisien sont connus, non seulement dans toute la vallée du Dra avec le Tazout, mais encore dans le Maïder et le bord Sud du bassin de Tindouf. Leur extension engage à voir l'origine du matériel ainsi répandu, dans l'érosion de nouveaux reliefs créés par une déformation d'âge tournaisien. Rappelons à ce sujet la discordance du Viséen inférieur du djebel Begaa (Tafilalet) [6] sur une série qui, d'après son épaisseur, pourrait bien contenir le Tournaisien. Si une telle éventualité se trouve vérifiée, la phase antéviséenne du djebel Begaa serait aussi d'âge tournaisien. On pourrait alors la synchroniser avec celle que nous envisageons pour expliquer les grès du Tournaisien.

Enfin, le régime marin franc reprend partout, dès le sommet du Tournaisien et la base du Viséen. Cette période correspond à une extension

des mers dinantiennes dans tout le Sud marocain (butte d'Erfoud, série de la Bétaïna, etc.) mise en évidence par G. Delépine (7).

Ainsi la transgression dinantienne peut être divisée en deux poussées distinctes, d'inégale importance, l'une au Tournaisien inférieur, l'autre à l'extrême sommet de cet étage, séparées par la régression relative qui a donné naissance aux grès du Tazout.

(1) H. Hollard et P. Jacquemont, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2651.
(2) *Notes et Mém. du Serv. géol. Maroc*, n° **100**, fasc. **1**, 1952.
(3) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1948, p. 99.
(4) *Idem.*, 1948, p. 36.
(5) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 228.
(6) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 717.
(7) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° **56**, 1941.

SÉISMOLOGIE. — *Profondeur de la discontinuité de Mohorovičić dans la région de l'Hindou-Kouch.* Note de M. **Mansur Ahmed Choudhury**, présentée par M. Charles Maurain.

Les tremblements de terre profonds de l'Hindou-Kouch donnent des phases réfléchies près de l'épicentre qui sont exceptionnellement claires. La profondeur maximum de ces séismes est d'environ 250 km et la plupart des foyers sont situés entre 200 et 250 km. En raison de ces réflexions particulièrement nettes une étude détaillée de la partie d'enregistrement comprise entre le début et la phase *p*P présente un grand intérêt pour la recherche de réflexions éventuelles sur des discontinuités situées au-dessous de la surface. Une telle étude, faite sur le séisme de l'Hindou-Kouch du 4 mars 1949, a permis de mettre en évidence une phase, très nette dans la plupart des stations européennes, entre P et *p*P, sur la composante verticale et sur la composante radiale du mouvement. L'écart entre cette phase et P, déterminé graphiquement d'après les observations, est de 32,3 s à 50°. L'écart type de 12 observations, comprises entre 41° et 51°, est 1,6 s. L'écart maximum des observations individuelles est 2,4 s. La composition vectorielle du mouvement dans le plan de propagation montre que la direction de la vibration est, en gros, parallèle à celle des phases P et *p*P, dans les trois seuls cas où les trois séismographes avaient à peu près les mêmes constantes.

On peut expliquer une telle phase de trois façons différentes :

1° Onde longitudinale réfléchie près de l'épicentre sur une surface de discontinuité (*pm*P);

2° Onde transversale réfléchie dans les mêmes conditions sous forme d'onde longitudinale (*sm*P);

3° Onde réfléchie deux fois sous la station.

La troisième hypothèse paraît devoir être écartée car une réflexion sur la discontinuité de Mohorovičić près des stations européennes donnerait un écart d'une dizaine de secondes seulement (même une réflexion double n'expliquerait pas l'écart observé et, dans le cas d'une réflexion multiple, l'énergie serait trop faible).

Nous avons calculé la profondeur de la discontinuité qui correspondrait à nos observations dans chacune des deux premières hypothèses. Les calculs ont été faits séparément d'après les Tables de Gutenberg et Richter et d'après celles de Jeffreys et Bullen.

Soit :

P(H) et *p* P(H), les durées de propagation de P et *p*P pour une profondeur de foyer H et une distance Δ;

P(*h*) et *p* P(*h*), celles de P et *p*P pour un foyer situé à la profondeur *h* sur le même trajet de *p* P(H);

*pm*P, la durée de propagation de *pm*P pour une profondeur de foyer H et une distance Δ, l'onde étant réfléchie à une profondeur *h*.

Il résulte d'une figure simple des rayons séismiques que

$$\{p\,P(H) - P(H)\} - \{p\,P(h) - P(h)\} = pmP - P(H).$$

La profondeur du foyer est déterminée à partir de *p*P — P. L'écart type des 16 observations, comprises entre 42 et 54°, en éliminant graphiquement celles qui sont mauvaises, est 0,7 s. L'écart maximum des observations individuelles est 1,3 s. D'après les Tables de Jeffreys et Bullen on a $H = 240 \pm 3,5$ km et, d'après celles de Gutenberg et Richter, on a $H = 236 \pm 3,5$ km. Les valeurs ci-dessous correspondent à $H = 238$ km et $\Delta = 50°$.

	*pm*P — P(H) (s).	
h (km).	G et R.	J et B.
70.......	32,5	34,4
80.......	30,6	32,5
90.......	28,7	30,4

	h (km).		
*pm*P — P(H) (s).	G et R.	J et B.	Moyenne.
32,3 ± 1,6 observé...	71,4 ± 7,8	81,0 ± 7,8	76,2 ± 7,8

En tenant compte de l'erreur sur H, on a $h = 76,2 \pm 10$ km. Dans la deuxième hypothèse (réflexion *sm*P) les calculs indiqueraient une discontinuité située à une profondeur de l'ordre de 140 km.

Nous pouvons donc conclure que la phase étudiée est produite par une réflexion sur une discontinuité sous l'épicentre. Cette discontinuité peut-elle être celle de Mohorovičić ? En Georgie et dans le Tien-Chan la discontinuité de Mohorovičić a été trouvée à une profondeur de 40 à 55 km ([1]). Pouvons-nous supposer qu'elle plonge sous l'Hindou-Kouch et qu'elle atteint une profondeur de l'ordre de 75 km sous ce dernier? D'après nos connaissances actuelles de l'intérieur de la Terre, la discontinuité de Mohorovičić est la plus nette de celles dont on peut envisager l'existence à moins de 250 km de profondeur; il

est donc plus logique d'admettre une réflexion *pm*P sur cette discontinuité que sur une discontinuité dont l'existence serait douteuse; c'est la raison pour laquelle nous avons adopté le symbole *m*.

Que la réflexion soit *pm*P et non *sm*P est confirmé par l'existence d'une phase *sm*S précédant *s*S. La phase *sm*S ne conduit d'ailleurs pas à la même valeur de la profondeur de la discontinuité que *pm*P. Cette difficulté est liée à une anomalie observée, pour les séismes profonds de l'Hindou-Kouch, dans la durée de propagation des phases partant du foyer comme ondes transversales et réfléchies près de l'épicentre. Cette anomalie fera l'objet d'une prochaine étude. La phase *sm*P n'a pas pu être distinguée parce qu'elle arrive en même temps que *p*P.

(1) G. A. Gambrtzev, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 87, n° 6, 1952, p. 943-946; G. Tvaltvadze, *Soobchtchenie Akad. Nauk S. S. R.*, 11, n° 8, 1950, p. 479-482.

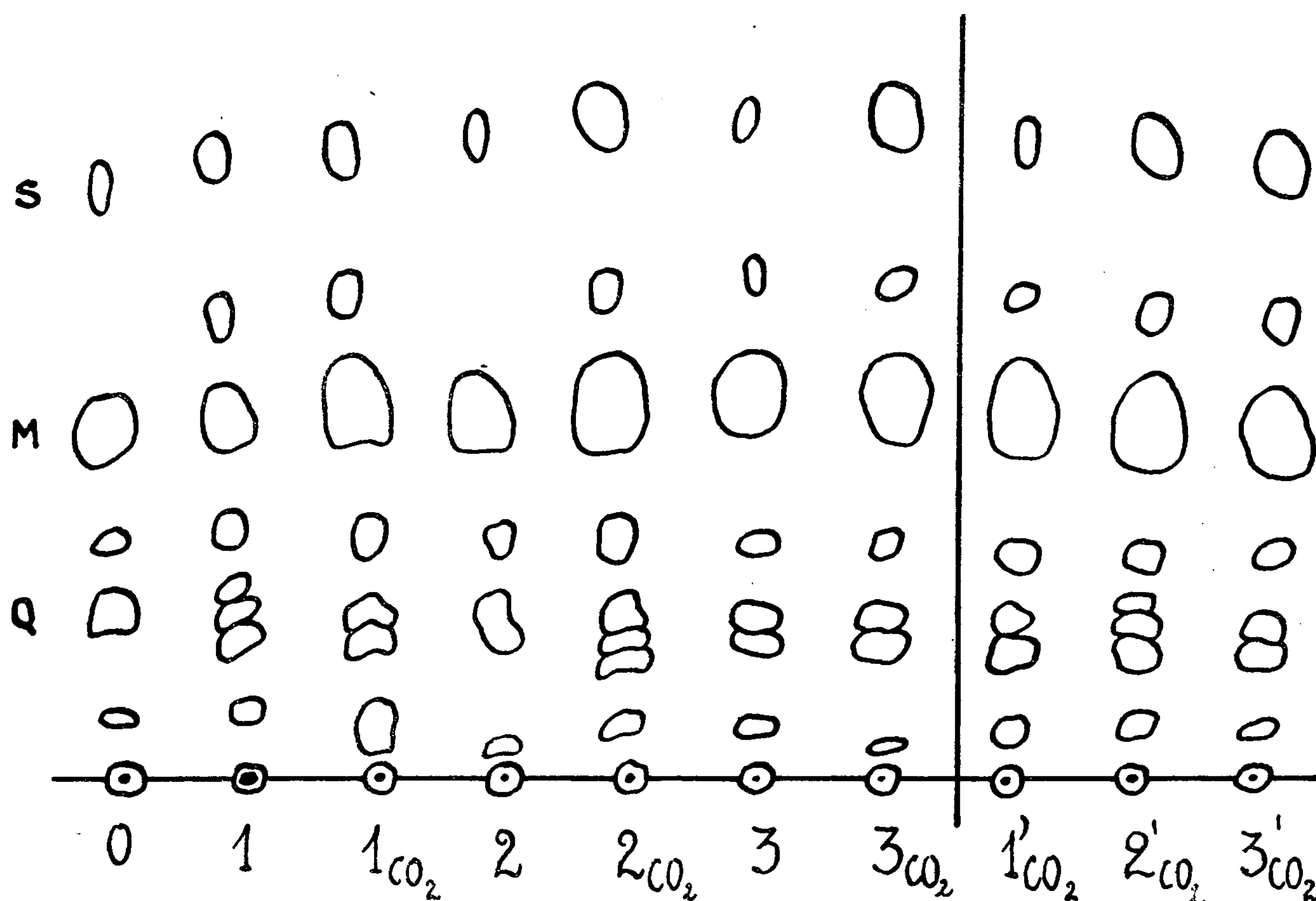
PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation d'acides organiques dans les fruits conservés en atmosphère riche en gaz carbonique.* Note de M. **Roger Ulrich** et Mme **Jacqueline Landry**, présentée par M. Raoul Combes.

Des poires placées à 0° dans de l'air enrichi en gaz carbonique (10 %) accumulent de l'acide malique et de l'acide succinique. Il est vraisemblable que ces acides se forment par carboxylation et que le second dérive du premier.

Le fait que des acides organiques puissent se former par carboxylation dans les feuilles de plantes grasses nous a suggéré que les fruits placés dans des atmosphères enrichies en gaz carbonique en vue de prolonger leur survie accumulaient peut-être certains acides. Nous nous sommes proposés, dans une première expérience, de rechercher ces acides par chromatographie sur papier, en utilisant comme matériel vivant des poires de la variété Williams.

Les fruits, récoltés à Versailles le 19 août 1955, ont été entreposés à 0° jusqu'au 16 septembre. Encore verts et pesant environ 138 g chacun, ils ont alors été groupés en lots de six, aussi comparables que possible, puis répartis en deux cellules maintenues à 0°, l'une renfermant de l'air et l'autre une atmosphère enrichie en gaz carbonique (concentration dans le mélange final : 10 %). Deux fois par semaine, l'atmosphère des cellules a été renouvelée, la teneur en gaz carbonique ayant oscillé dans la seconde entre 9 et 11 % au cours de l'expérience. Un lot a été prélevé chaque mois dans chaque cellule, en commençant le 16 septembre (lot initial) et pendant trois mois consécutifs. A chaque prélèvement, sur les six fruits du même lot, 400 g seulement de substance fraiche ont été conservés (pédoncules, graines et calices étant éliminés), puis fixés à l'alcool bouillant.

Les extraits alcooliques ont été concentrés puis envoyés sur deux colonnes échangeuses d'ions (« Amberlite IR 120 B » pour les cations, et « Amberlite IR 4 B » pour les anions). Les acides organiques ont été enfin libérés par élution puis concentrés dans une proportion connue, identique pour tous les extraits. Les solutions finales ont été analysées par chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1, parallèlement avec les solvants de Macheboeuf, Mme Cheftel et Munier [1], de Kalyankar, Krishnaswamy et Sreenivasaya [2] et de Lugg et Overell [3]. Après séchage des chromatogrammes, les taches d'acides ont été révélées à l'aide de divers réactifs : iodure-iodate de potassium, vert de bromocrésol, etc. (*fig.*).



Chromatogrammes obtenus avec le solvant indiqué par Hulme (butanol : 4; acide formique : 1; eau : 5). S, M, Q désignent respectivement les spots des acides succinique, malique et quinique (spots souvent multiples pour l'acide quinique, avec ce solvant seulement). 0, lot initial; 1, 2, 3, lots de fruits ayant séjourné dans l'air et analysés les 14 octobre, 15 novembre et 16 décembre; $1CO_2$, $2CO_2$, $3CO_2$, $1'CO_2$, $2'CO_2$, et $3'CO_2$, lots de fruits ayant séjourné dans l'air additionné de gaz carbonique et analysés aux mêmes dates que les précédents (une répétition a permis de placer côte à côte une série de chromatogrammes CO_2).

L'examen des chromatogrammes nous a conduits aux conclusions suivantes :

1° Les lots conservés en atmosphère riche en gaz carbonique (10 %) renferment, à chaque prélèvement, nettement plus d'acide malique que les témoins.

2° Les lots conservés en atmosphère riche en gaz carbonique renferment

des quantités sensibles d'acide succinique (4) tandis que ce produit se distingue à peine sur les chromatogrammes de fruits conservés dans l'air.

3° Aucune différence n'apparaît au sujet de l'acide quinique, antérieurement reconnu dans les extraits de poires Williams (5), ni en ce qui concerne les autres acides encore indéterminés.

Aucune remarque particulière n'a été faite sur les chromatogrammes d'acides aminés effectués parallèlement aux chromatogrammes d'acides.

On peut interpréter cette formation d'acides soit par une perturbation de la glycolyse due à la présence de gaz carbonique, celui-ci agissant donc passivement, soit par la carboxylation active de restes glucidiques en C_3. Cette dernière hypothèse nous paraît la plus vraisemblable car Allentoff et ses collaborateurs (6) ont démontré, à la suite de recherches menées dans le même but que les nôtres, mais utilisant des pommes et du gaz carbonique marqué $^{14}CO_2$, la fixation du gaz carbonique sous forme d'acide malique. La formation d'acide succinique observée au cours de notre propre expérience nous paraît digne d'être notée. A la lumière des données de Vickery et Hargeaves sur la feuille de tabac (7) et de Ranson sur les feuilles de *Kalanchœ*, les racines de carottes et le coléoptile d'Avoine (8), on est amené à penser que l'acide malique pourrait bien être à l'origine de l'acide succinique.

(1) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1951, p. 840.

(2) *Curr. Sc.*, **21**, 1952, p. 220-222.

(3) Cités par Hulme, *J. Exp. Bot.*, **2**, 1951, p. 298.

(4) Déjà signalé dans les poires par Tavernier et Jacquin (*Ind. agric. et alim.*, nos **11-12**, 1949, p. 513-530).

(5) R. Ulrich et O. Thaler, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1625.

(6) N. Allentoff, W. R. Phillips et F. B. Johnston, *J. Sc. Food and Agric.*, n° 5, 1954, p. 231-234 et 234-238.

(7) *J. Biol. Chem.*, **197**, 1952, p. 121-131.

(8) *Nature*, **172**, 1953, p. 252-253.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur le cycle évolutif du* Synchytrium endobioticum (*Schilb.*) *Perc.* Note de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

Le cycle évolutif débute par la germination des spores en un thalle à l'intérieur duquel s'effectuent de nombreuses divisions nucléaires qui donnent des générations de noyaux assez éloignées pour permettre, à la fin de la vie végétative, la fusion des noyaux accouplés. A ce moment le thalle devient un sporange à noyaux diploïdes qui fourniront par deux divisions successives les noyaux des futures spores.

Le *Synchytrium endobioticum* (Schilb.) Perc., champignon parasite du groupe des Chytridinées, qui produit la galle noire ou la maladie verru-

queuse de la pomme de terre, se présente sous forme de corps arrondis, sporanges de repos ou cystospores, logés à l'intérieur des cellules épidermiques ou parenchymateuses des organes atteints, tubercules ou feuilles.

Les descriptions données de l'évolution de ces corps, des divisions nucléaires, du comportement du noyau primaire du sporange, de la fusion des zoospores qui n'a été observée que d'une façon imprécise, dans une goutte d'eau, sous le microscope, loin du milieu naturel, sont confuses et insuffisantes. Sur le phénomène de la réduction chromatique qui suit de près la fusion nucléaire, Miss Curtis, dont les descriptions du développement et du cycle évolutif de ce champignon, figurent dans tous les traités classiques, n'ayant rencontré aucune image de division suggérant une réduction, arrive à des conclusions plutôt fantaisistes. Certes, l'emploi des fixateurs à base d'acide osmique pour des champignons dont le cytoplasme est rempli de globules lipidiques, n'a pas facilité la tâche des chercheurs pour élucider les phénomènes nucléaires qui s'effectuent dans ces cellules. La méthode de Feulgen, par contre, nous a permis de déceler des stades qui ont échappé à nos prédécesseurs et qui nous autorisent à envisager d'une façon différente le cycle évolutif de ce parasite.

La cystospore est une cellule pourvue d'une membrane jaune brunâtre épaisse, d'un cytoplasme riche en substances de réserves lipoprotéiques et d'un gros noyau renfermant un nucléole excentrique de grande taille. Coiffant ce nucléole ou à une certaine distance, on distingue un corps irrégulier, d'où émergent des travées filamenteuses enchevêtrées. Ce corps (amœboid body) représenterait, selon Percival, la chromatine transférée du nucléole chromatinien, dissoute pendant le long stade de repos de la spore.

Au moment de la reproduction, le noyau, dont la taille a considérablement augmenté, se divise. La division n'est pas une amitose ; le noyau ne s'étrangle pas en deux moitiés comme certains auteurs l'ont admis. mais il subit une mitose ordinaire, comme toutes celles qui suivent. Des divisions nucléaires répétées aboutissent à la formation d'un grand nombre de noyaux et à mesure que ce nombre s'élève, on voit leur diamètre diminuer de plus en plus. En même temps, on constate un épuisement progressif en substances nutritives.

A un moment donné, l'aspect de la cellule multinucléée change ; le cytoplasme s'éclaircit, se creuse de vacuoles tandis que les noyaux marquent une tendance nette à se grouper par deux pour fusionner ensuite. A ce stade, le thalle devient un sporange à l'intérieur duquel les noyaux diploïdes, après une courte période de repos, subissent deux divisions successives dont la première présente tous les caractères d'une méïose semblable à celle du noyau d'un asque ou d'une baside.

Toutes les divisions qui ont lieu dans le thalle et dans le sporange sont

à six chromosomes. Aucun centrosome ne figure aux pôles des fuseaux.

Après les dernières divisions, le cytoplasme se condense autour des noyaux et forme de petites cellules nues, sans membrane, capables d'envoyer des pseudopodes et d'infecter d'autres cellules de l'organe atteint. Une fois installées dans la cellule de l'hôte, ces amibes ou protoplastes s'accroissent, s'entourent d'une membrane mince d'abord, épaisse ensuite, se charge de substance de réserve et sous cet aspect, la spore enkystée se conserve un certain temps. Il semble d'ailleurs que cette période de repos, de maturation, soit nécessaire avant la germination.

Pendant que le cytoplasme se prépare à une vie végétative ralentie, le noyau subit également des transformations. De petite taille, à peine 1 μ de diamètre, dans les amibes, ces noyaux sont constitués d'une membrane nucléaire, d'un nucléole net et de filaments chromatiques porteurs de petits granules fortement colorés en rose violacé par la réaction nucléale de Feulgen. A mesure que le noyau grossit, ces filaments, situés d'un côté du nucléole et qui semblent occuper, avec ce dernier, une partie limitée de la cavité nucléaire, perdent sensiblement leur colorabilité. Dans le kyste, ils deviennent presque incolores, tandis qu'apparaît le corps annexe cité plus haut. Nous pensons que cet « amœboid body » représente une substance de réserve nucléaire, car elle disparaît au moment de la division, pendant que s'ébauchent les chromosomes. Nous pensons également que le taux de chromatine du noyau de l'amibe étant le même dans le noyau vingt fois grossi de la spore, il peut être à peine mis en évidence. Dans les noyaux-fils issus de la première division et qui mesurent 7 à 8 μ, le réseau et les chromocentres apparaissent faiblement colorés. Cette coloration s'intensifie de plus en plus dans les générations des noyaux dont la taille diminue progressivement.

AGRONOMIE. — *Procédé graphique de détermination des meilleures températures de conservation en survie des bananes après leur coupe et avant leur maturation climactérique. Suggestions sur la manière de les refroidir ou de les réchauffer.* Note de M. **Alexandre Tsalpatouros**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une Note précédente [1], nous avons fait ressortir l'existence d'une température optimum de maturation climactérique en interrogeant les courbes de respiration d'un lot de bananes déterminées dans leur partie climactérique ou de respiration précipitée que nous avons appelée « soupir d'agonie ».

En réalité, il s'agit d'une zone, d'ailleurs étroite, de températures telles que les bananes mûries, après tournage, à leur condition, conservent leurs meilleures qualités.

On pourrait se demander s'il n'existe pas pour la période préclimactérique ou d'avant-tournage, des températures qui conviennent mieux que d'autres à la conservation optimum en survie de ces fruits, supposés sains, non blessés, étant d'une provenance et d'un degré de coupe déterminés et maintenus après leur coupe dans un certain état de repos « mécanique ».

Or, en établissant les courbes de respiration (*voir* graphique ci-après), pour des températures allant de 12,5 à 30°,5 (températures extrêmes compatibles avec le maintien en survie de la banane) et de degré en degré, on est frappé par l'apparition d'un point O de rencontre entre la ligne réunissant tous les points *a*, représentatifs, pour chaque température, de l'état de tournage commençant, et l'ordonnée correspondant au temps zéro de conservation, c'est-à-dire à l'instant de la coupe.

Ce point O occupe dans le graphique une place caractéristique du lot de bananes examiné et défini comme ci-dessus; cette place dépend en outre de l'échelle choisie pour l'établissement des courbes.

Il est tel que, si l'on mène, à partir de ce point, des lignes, comme par exemple la ligne O*bb*, rencontrant les parties préclimactériques des courbes de respiration, les points de rencontre représentent, à des dates et des températures différentes, des fruits qui se trouvent dans le même état d'avancement de leur métabolisme prématuratoire et qui ont par conséquent accompli le même pourcentage de transformations internes, c'est-à-dire de gonflements, d'hydrolyses des divers glucides, amidons, cellulose, pectine originelle, et d'oxydations des sucres (complètes ou incomplètes), de fermentations, etc.

Pour cette raison, nous avons appelé ces tracés lignes d'isobolisme préclimactérique.

Il est alors évident que pour passer d'une température chaude à une température froide, il faut régler la vitesse d'administration du froid de façon que l'état du fruit suive un chemin extrême se confondant avec la ligne d'isobolisme de son point de départ élémentaire, puisque sur cette ligne la banane se trouve constamment dans le même état relatif par rapport à sa survie prématuratoire.

Ainsi, on ne freine pas trop le cours ou la lancée des transformations internes déjà engagées.

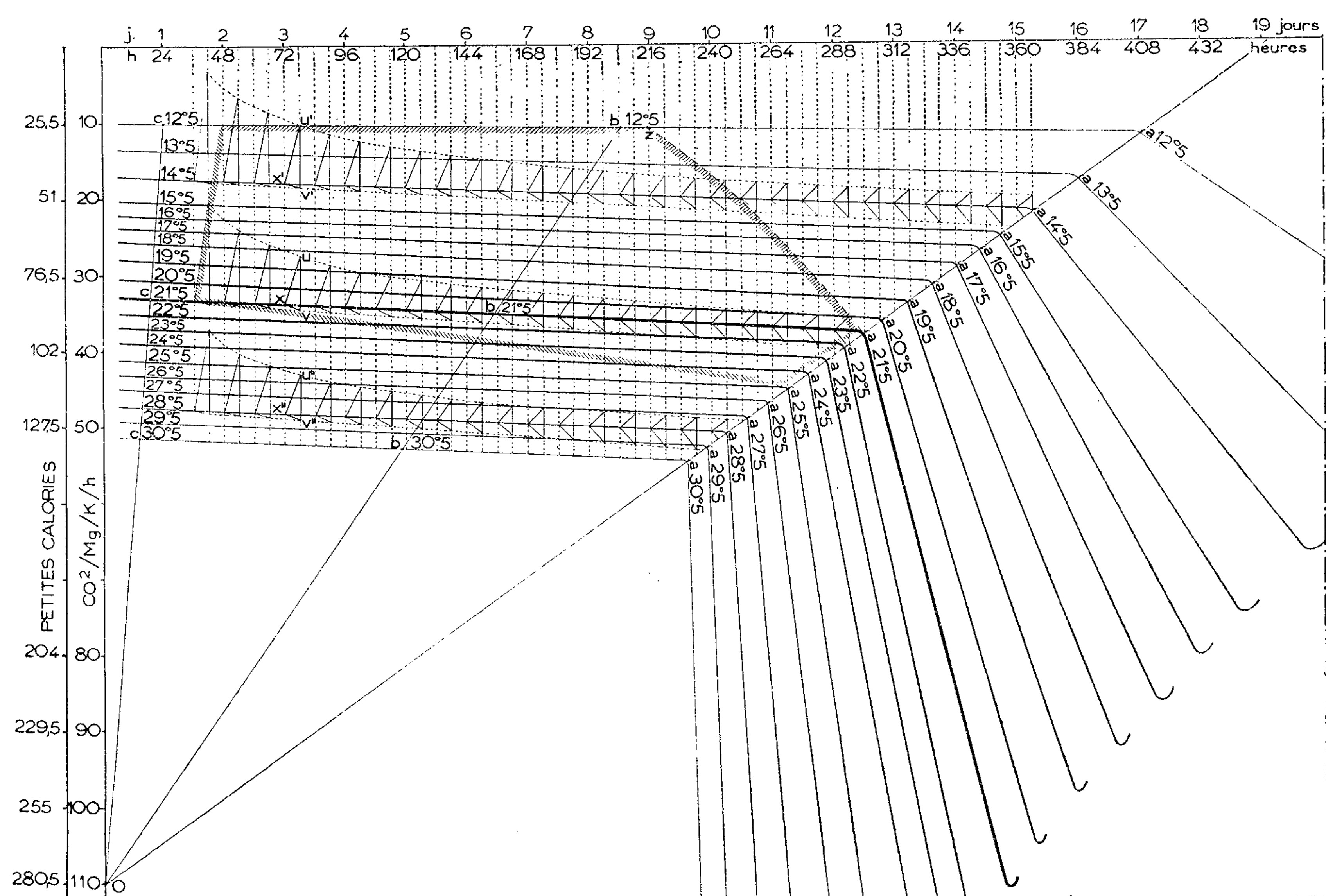
Bien entendu, il est à plus forte raison permis de faire suivre à l'état du fruit un chemin plus incliné que celui de la ligne d'isobolisme, donc plus long, pour mener la banane à une même température.

Ce fait graphiquement évident, nous a été d'ailleurs confirmé au cours de nos observations, études et travaux.

Pour une raison également évidente, si l'on désire faire passer le fruit d'une température froide à une température chaude, le chemin extrême

qu'il faudrait faire suivre à son état (en administrant dans l'ambiance la chaleur progressivement) est celui figuré par la perpendiculaire à la ligne d'isobolisme du point de départ et, bien entendu, tout chemin moins incliné par rapport à l'horizontale, donc plus long, pour mener le fruit à une même température.

Ce faisant, on n'aiguillonne pas trop, on ne force pas le cours des transformations métaboliques internes et l'on ne risque pas par conséquent de modifier l'ordre des réactions qui aboutissent à la meilleure qualité du fruit.



En résumé, le chemin que doit suivre l'état du fruit doit balayer les angles élémentaires, figurés sur le graphique, comme l'angle *uxv*, dans le sens des aiguilles d'une montre lorsqu'on refroidit et dans le sens opposé lorsqu'on réchauffe.

La lecture du graphique nous apprend que, sitôt après la coupe, il nous est permis de refroidir le fruit plus vite que vers la fin de sa période préclimactérique; inversement, la vitesse de réchauffement doit être plus petite au début qu'à la fin de la même période préclimactérique.

Ainsi qu'il est visible sur notre graphique, si le lot de bananes, qui y est représenté, offre une température optimale climactérique, au sens de notre précédente Note, de 21°,5, il en découle une zone de températures de meilleure conservation prématuratoire et non pas une autre. Cette zone

ne dépend plus que de la température de notre fruit sitôt que nous le prenons en charge après sa coupe.

Nous avons figuré, en l'entourant de hachures, une zone qui suppose la température initiale de notre lot comme étant également de 21°,5 et il est évident que, sous la réserve de respecter ce qui a été dit ci-dessus, on peut sous le rapport du métabolisme pur, conserver notre lot à toute température à l'intérieur de cette zone. On peut même théoriquement agrandir la zone en incurvant vers le bas son côté inférieur, mais nous avons simplifié en le figurant droit.

Ce serait parfaitement vrai si nous n'avions pas à compter, d'abord avec les contraintes mécaniques auxquelles est soumis notre lot de bananes pendant son transport par navire-bananier et ensuite avec le risque grandissant d'envahissement fongique au fur et à mesure que la température de conservation est plus chaude.

A cause de ces deux sujétions nous sommes obligés de nous tenir vers la partie supérieure de la zone comprise entre hachures, où la banane a une plus grande marge de dureté, donc de résistance, aux chocs dus aux arrimages, éventuellement défectueux dans les cales de navires, et où elle offre également une plus grande résistance aux attaques des microorganismes.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1218.

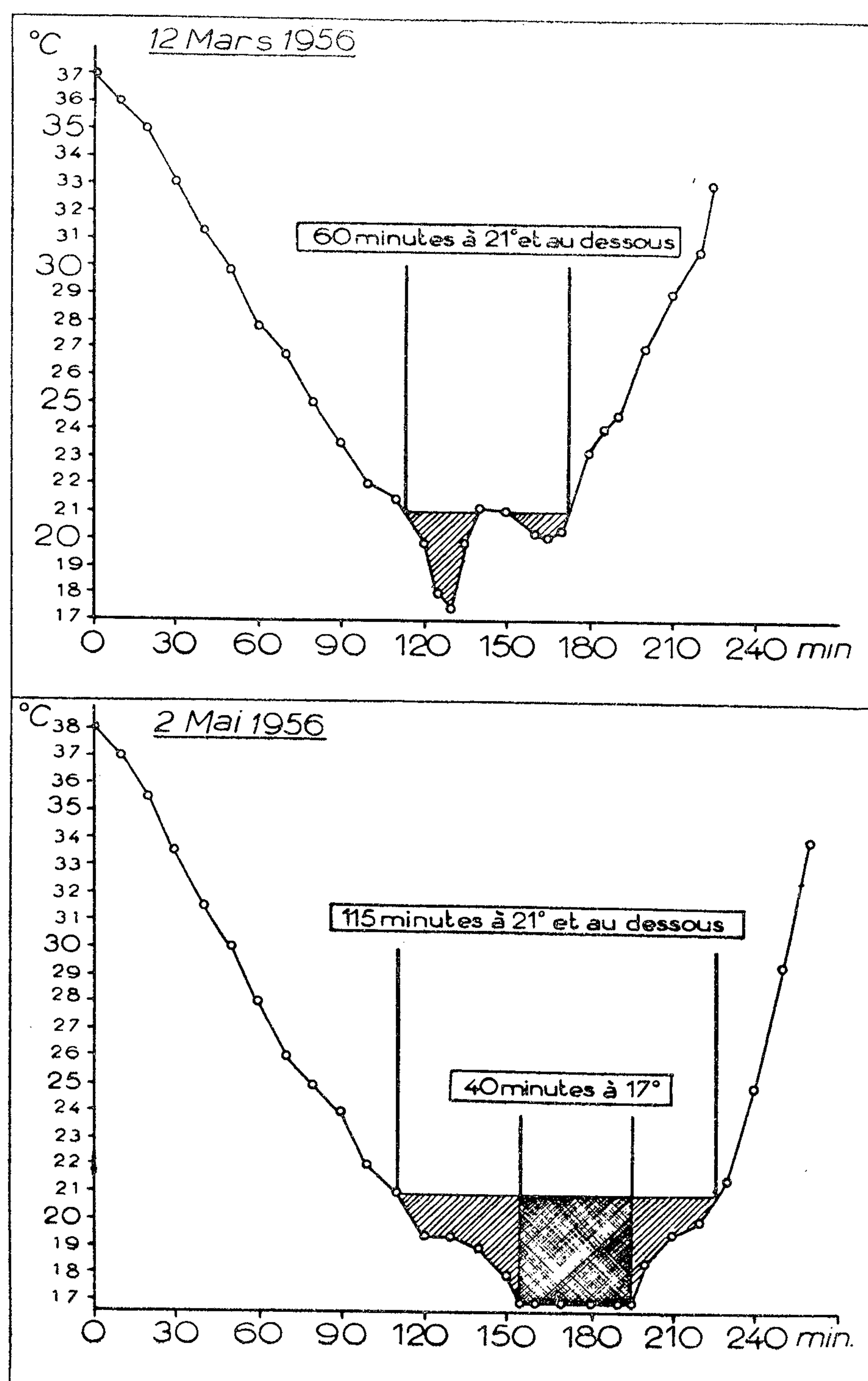
PHYSIOLOGIE. — *Résistance des centres nerveux supérieurs à l'hypothermie. Influence de l'adrénaline.* Note (*) de MM. **Jean Malmejac**, **Pierre Plane** et Mme **Églantine Bogaert**, présentée par M. Robert Courrier.

Des expériences poursuivies chez des singes dressés à des tests divers et soumis à des épreuves « d'hypothermie provoquée » sont destinées à juger des limites de résistance au froid des formations nerveuses supérieures. L'adrénaline en injection intraveineuse continue permet de corriger, au-dessous de 20°, certaines formes d'accidents cardiaques et, lors du réchauffement, de favoriser les récupérations nerveuses.

Dans une Note précédente nous avons précisé que des chiens ou des singes refroidis jusqu'à obtention d'une température rectale de 19-20° (limite de la zone de poikilothermie chez le Rat d'après G. Giaga) (1) maintenue pendant 45 à 50 mn, récupéraient, dans les 12 h, une activité nerveuse supérieure normale. Nous en jugeons par les réactions salivaires conditionnées chez le Chien et par les réponses à des tests divers chez le Singe. Nous signalions que si l'expérience de refroidissement comportait une « pointe » jusqu'à 17-18°, la phase de récupération corticale était plus prolongée et pouvait demander plusieurs jours (2).

Pour lutter contre des accidents cardiaques surtout représentés, au-dessous de 20°, par une brutale et forte bradycardie à 2-4 pulsations par minute, nous avons été conduits à pratiquer une injection endoveineuse *continue*, à *faible dose* (1 à 2 µg/kg/mn) de *l*-épinéphrine ([3]). Le cœur s'accélère, reprend un rythme à 25-30 pulsations par minute et la pression artérielle se maintient à 3-4 cm Hg. L'expérience peut être alors poursuivie et le réchauffement réalisé dans un bain à 40° ([4]).

Cette possibilité nous a incités à poursuivre nos expériences sur la



Un singe (*Macaca macaca*) a été refroidi dans les mêmes conditions le 12 mars 1956 et le 2 mai 1956. Dans le second cas l'épreuve en hypothermie à 21° et au-dessous a été deux fois plus longue et l'animal est resté 40 mn à 17°. Une injection endoveineuse continue d'adrénaline a été pratiquée pour lutter contre des accidents cardiaques. Or, après la seconde épreuve, le réchauffement et le réveil ont été très rapides et la reconnaissance des tests plus précoce.

résistance nerveuse supérieure au refroidissement en augmentant la durée de la phase d'hypothermie tout en maintenant une température rectale plus basse. La perfusion lente de *l*-épinéphrine est mise en jeu en cas d'accidents cardiaques. De tels essais nous ont montré que l'influence heureuse de l'adrénaline ne s'exerçait pas seulement sur le cœur, mais aussi sur le système nerveux; le réchauffement et le réveil sont plus rapides et les possibilités de récupération d'activité des formations nerveuses supérieures certainement plus grandes.

Les courbes ci-jointes correspondent à une expérience réalisée sur un singe dressé à des tests de reconnaissance de figures géométriques et de couleurs ([5]). Elle est d'autant plus démonstrative qu'elle a été poursuivie en deux temps. Le 1er mars 1956, ce singe a été soumis à une première épreuve d'hypothermie de 50 mn à 21-22° avec pointe à 17°. Il n'a récupéré une activité corticale normale qu'après plusieurs jours. Dans un second temps, le 2 mai 1956, ce singe, dont le dressage a été entretenu et dont l'état de santé est resté excellent, a été à nouveau refroidi comme précédemment dans la glace, sous anesthésie à l'éther en circuit fermé, après intubation. La baisse de la température rectale s'est produite exactement comme lors de la première épreuve, mais l'expérience a été poursuivie *près de* 2 h *au-dessous de* 21°, *dont* 40 mn *à* 17°. C'est à cette température que, brusquement, les accidents cardiaques se sont produits : les battements du cœur n'étaient plus perceptibles à l'auscultation et l'électrocardiogramme n'était plus enregistrable. La perfusion lente, intra-jugulaire, d'adrénaline fut alors instaurée : les battements cardiaques se sont à nouveau manifestés sur un rythme sinusal et l'expérience a pu être poursuivie. L'apport d'adrénaline ne fut interrompu qu'au moment où, sous l'effet du réchauffement dans un bain à 40°, la température rectale avait atteint 26°.

En fait, dans la seconde épreuve, pourtant plus longue et à plus basse température que la première, le singe s'est réchauffé et réveillé beaucoup plus vite et a répondu correctement aux tests dans *les* 24 h, donc plus précocément qu'après la première séance de refroidissement.

Les effets favorables de l'injection continue de faibles quantités d'adrénaline au cours d'épreuves d'hypothermie ont été vérifiés sur plusieurs chiens et, tout récemment sur deux singes dont l'un a été sauvé après un refroidissement poussé jusqu'à une température rectale de 12° ([6]).

Le recours à une injection endo veineuse continue d'une faible dose d'adrénaline en cas d'accidents cardiaques sous forme de bradycardie permet de poursuivre pendant plus longtemps, à de plus basses températures chez le Chien et le Singe, des expériences en hypothermie. Les processus de récupération nerveuse sont alors activés et le cortex lui-même supporte de plus basses températures.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) J. GIAGA, L. MARKOVIC GIAGA et P. SOKIC, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 447.

(2) J. MALMEJAC, P. PLANE et É. BOGAERT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2171.

(3) Nous utilisons la *l*-épinéphrine « Winthrop ». Les faibles quantités ont été choisies pour éviter une fibrillation cardiaque éventuelle et en nous basant sur le fait qu'au-dessous de 25-26°, l'activité médullosurrénale est complètement tarie : les centres adrénalinosécréteurs sont hors de fonction, le froid exerce une action synaptolitique sur la jonction neuromédullosurrénale et le débit veineux de la glande est lui-même extrêmement réduit (J. MALMJAEC, G. NEVERRE et M. MONTERO, *Réunion Soc. Biol.*, Alger, février 1956 et avril 1956).

(4) J. MALMEJAC et P. PLANE, *Réunion Soc. Chirur.*, Alger, avril 1956, et *Réunion Soc. Biol.*, Alger, mai 1956.

(5) Ces tests ont été brièvement décrits dans notre Note antérieure (*Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2171).

(6) Cet animal, actuellement en observation, a présenté un état de torpeur prolongé.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le rôle vicariant de l'acide ascorbique en carence* B_1. Note (*) de Mlle **THÉRÈSE TERROINE** (1), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une dose massive de 3 % d'acide ascorbique administrée durant tout le cours de la carence en vitamine B_1 favorise remarquablement la croissance, la durée de survie et l'état général des rats carencés. Ce rôle protecteur n'est pas dû à une épargne de la vitamine B_1 mais dépendrait partiellement peut-être du maintien d'un appétit satisfaisant.

Des travaux antérieurs ont mis en évidence la puissante protection exercée préventivement par une forte dose d'acide ascorbique contre la carence en vitamine B_1 (Kasahara et coll., 1939; Daft et coll., 1952).

Il nous a paru intéressant d'étudier le mécanisme de cette influence favorable en recherchant tout d'abord si elle ne résidait pas dans une faculté d'épargne à l'égard de la vitamine B_1.

Pour contrôler cette hypothèse, nous comparons les concentrations hépatiques de la vitamine B_1, tout au long de la carence selon qu'elle comporte ou non l'adjonction d'acide ascorbique.

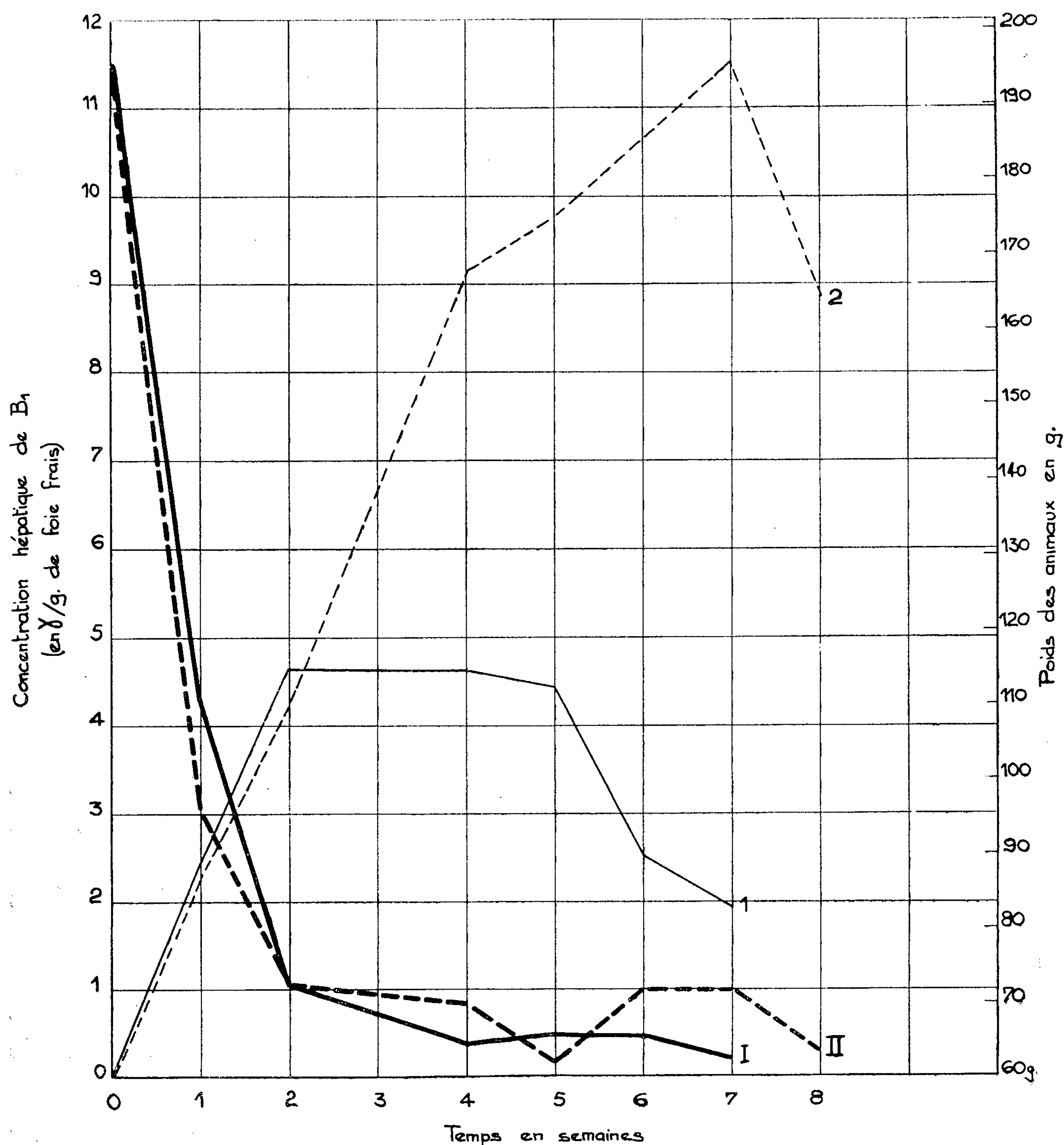
Deux lots de rats mâles albinos Wistar pesant initialement 60 g sont carencés en vitamine B_1, l'un des lots recevant durant toute la durée de l'expérience un supplément de 3 % d'acide ascorbique.

Le régime de carence contient en pour-cent : caséine, 18; saccharose (l'acide ascorbique est introduit à ses dépens), 68; mélange salin, 4; graisse, 8; cellulose, 2 et renferme toutes les vitamines sauf la B_1.

La concentration hépatique de B_1 est déterminée par la méthode microbiologique d'une part avant la mise en carence, puis chaque semaine durant le cours de celle-ci en sacrifiant quatre animaux des deux lots carencés en B_1 avec et sans surcharge d'acide ascorbique.

De l'ensemble de nos résultats, dont l'essentiel apparaît sur la figure, il ressort que :

1° L'adjonction d'acide ascorbique au régime de carence B_1 ne relève nullement la concentration hépatique de cette vitamine. La chute de celle-ci revêt au contraire une similitude d'allure frappante dans les deux



Concentration hépatique de B_1 : dans la carence B_1 simple I ou avec acide ascorbique II; croissance : dans la carence B_1 simple 1 ou avec acide ascorbique 2.

lots d'animaux carencés. Ce n'est donc point par une économie de la vitamine B_1 que s'explique le rôle vicariant de l'acide ascorbique dans la carence en aneurine.

2° Il n'existe pas de parallélisme entre la valeur du stock en vitamine B_1 et l'évolution pondérale des lots carencés en B_1 avec ou sans surcharge

d'acide ascorbique. Dans tous les cas la concentration hépatique de B_1 s'effondre brutalement en deux semaines au 1/10° de sa valeur normale, tandis que la croissance est encore considérable. Cette dissociation s'exagère encore les semaines suivantes chez le lot supplémenté en acide ascorbique.

3° L'acide ascorbique assure aux animaux carencés en vitamine B_1 : *a.* une amélioration remarquable de l'évolution pondérale; *b.* une prolongation de la durée de survie au-delà de sept semaines, limite extrême des animaux carencés non supplémentés; *c.* l'absence d'apparition de symptômes nerveux survenant dès la cinquième semaine de carence B_1 simple.

4° L'influence favorable de l'acide ascorbique est peut-être due au maintien prolongé d'un appétit satisfaisant de 11 g.sec par jour par animal, tandis que celui-ci s'abaisse en quatre semaines à 4 g par jour en l'absence de vitamine C.

5° La vicariance de l'acide ascorbique à l'égard de la vitamine B_1 n'est pas définitive puisque la croissance, du reste subnormale, s'arrête et s'infléchit de même que l'appétit, au-delà de la septième semaine de carence B_1.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles G. Roux et L. F. Buisson.

EMBRYOLOGIE. — *L'évolution cytochimique des acides nucléiques au niveau des lobes optiques de l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Jacques Gayet** et Mlle **Annie Bonichon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Par application des méthodes de détection cytochimique, il apparaît que la participation des deux acides nucléiques aux mécanismes de différenciation des neuroblastes en neurones débute dès le 10e jour de développement des lobes optiques embryonnaires chez le Poulet.

Afin de tenter un rapprochement entre nos résultats précédents, concernant la croissance biochimique et l'évolution du métabolisme oxydatif au niveau des lobes optiques de l'embryon de Poulet (1), nous avons étudié l'évolution cytochimique des deux acides nucléiques dans ce tissu. L'acide ribonucléique a été mis en évidence à l'aide de la coloration au bleu de toluidine selon la technique de Brachet, comportant le test à la ribonucléase, la fixation tissulaire se faisant dans le liquide de Serra (2). L'acide désoxyribonucléique a été localisé au moyen de la méthode de Feulgen, en employant comme fixateur le liquide de Helly (3). Une étude cytologique complémentaire a toujours été faite en s'aidant de la méthode de coloration à l'hématoxyline ferrique. Nos observations s'échelonnent du

stade morphologique 26 (5e jour d'incubation environ) à l'éclosion. Le détail de nos recherches sera publié ultérieurement.

L'évolution de la localisation des acides nucléiques dans les cellules constituant les diverses strates, notamment au niveau du toit optique, a été suivie parallèlement à l'évolution cytologique du tissu nerveux qui se déroule suivant les trois phases classiques : multiplication, différenciation et croissance ([4]).

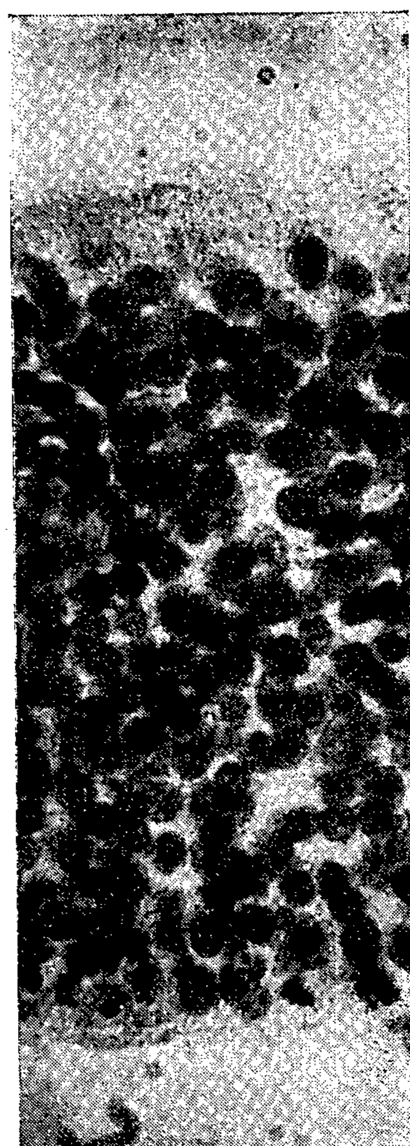


Fig. 1. — Coupe transversale du toit optique chez l'embryon de Poulet appartenant au stade 26. Épaisseur 10 μ. Coloration de Feulgen. Grossissement : × 1600. Agrandissement : × 2.

L'acide désoxyribonucléique est localisé, dans les noyaux quiescents, au niveau d'un grand nombre de chromocentres dont le nombre diminue progressivement au cours du développement en même temps que la taille augmente; puis, lorsque ce nombre est voisin de 3 ou 4, il y a disparition de l'acide désoxyribonucléique sauf en une zone entourant un nucléole énorme [c'est « la chromatine associée au nucléole » décrite par Caspersson ([5])]. Les mitoses se déroulent jusqu'au stade 36-37 environ et elles sont localisées dans la strate bordant la cavité ventriculaire (*fig.* 1). L'acide ribonucléique est localisé, dans le noyau, au niveau d'un nucléole de grande taille lors de la disparition presque totale de l'acide désoxyribonucléique, et, dans le cytoplasme, au niveau des corps de Nissl prenant naissance

autour de la membrane nucléaire. Il y a donc bien une évolution chronologique précise dans la localisation des acides nucléiques qui se traduit par la différenciation du neuroblaste en neurone ([6]). Cependant, nous constatons, en accord avec Hyden ([7]), et contrairement à l'opinion de Flexner ([6]), que l'apparition de l'acide ribonucléique nucléolaire précède celle de l'acide ribonucléique des corps de Nissl. Cette différenciation s'accomplit dès les stades 35-36, dans les strates les plus profondes (4, 5 surtout) puis elle gagne peu à peu les strates les plus externes à partir du stade 40 environ (*fig.* 3).

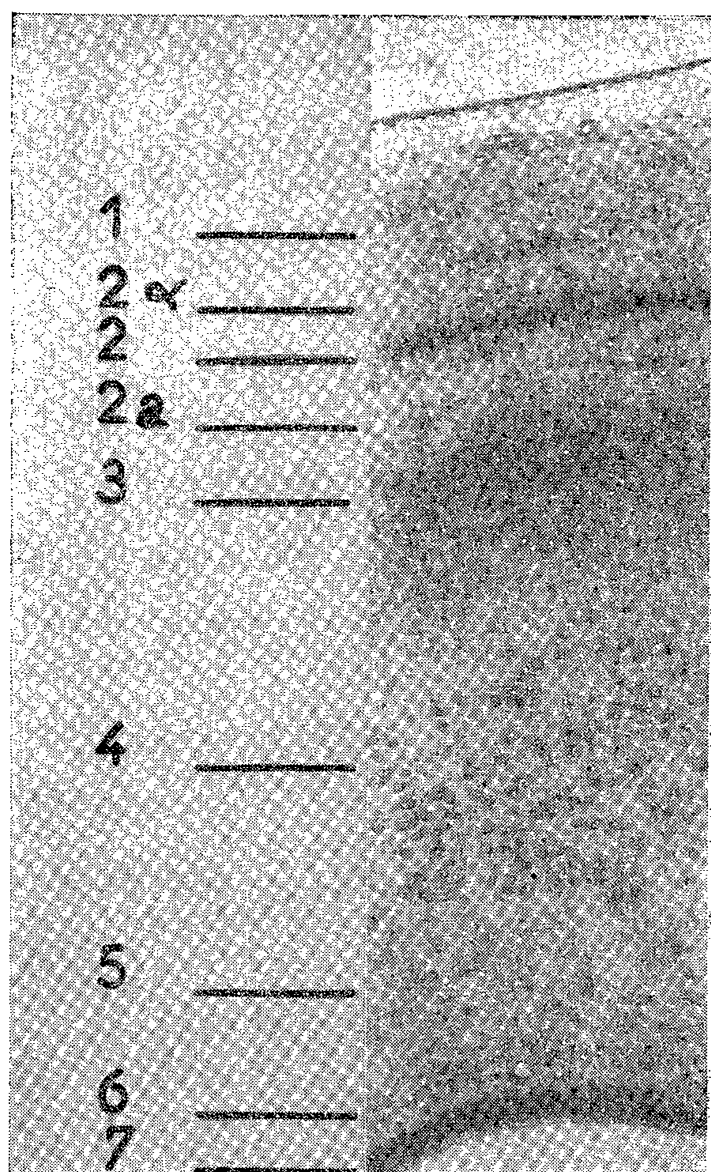


Fig. 2.

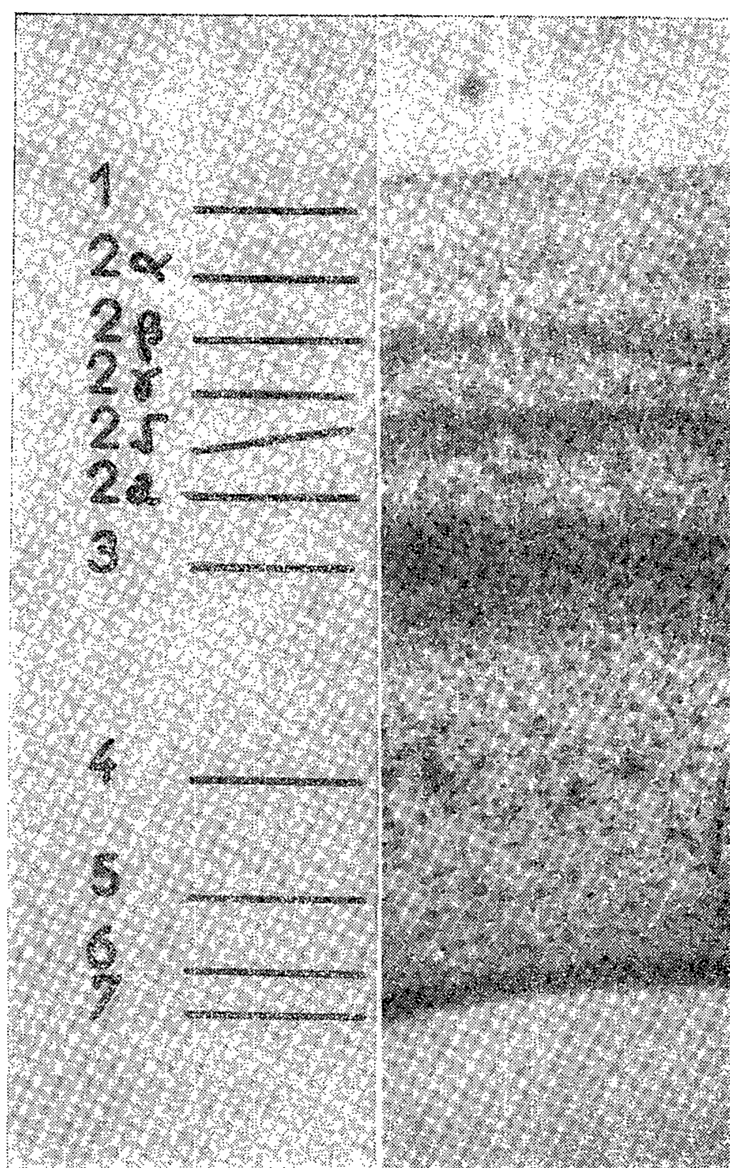


Fig. 3.

Fig. 2. — Coupe transversale du toit optique chez l'embryon de Poulet appartenant au stade 37. Épaisseur 10 μ. Coloration au bleu de toluidine. Grossissement : × 160. Agrandissement : × 2.

Fig. 3. — Coupe transversale du toit optique chez l'embryon de Poulet appartenant au stade 40. Épaisseur 10 μ. Coloration au bleu de toluidine. Grossissement : × 160. Agrandissement : × 2.

Dans les figures 2 et 3 les diverses strates cellulaires sont indiquées suivant les données de Feeney et Watterson ([8]).

Il y aurait ainsi une coïncidence chronologique très marquée entre la localisation de l'acide ribonucléique au niveau des corps de Nissl (cytoplasme) et du gros nucléole (noyau), la disparition presque totale de l'acide désoxyribonucléique (noyau) et l'accroissement du métabolisme oxydatif ([1]). Ces strates cellulaires profondes représentent près de la moitié de la masse

du toit optique vers le stade 37 (*fig.* 2). Enfin, il est intéressant de préciser que Feeney et Watterson [8] ont montré que la vascularisation intraneurale dans ce même tissu embryonnaire est principalement concentrée au niveau de la strate 4, lieu où les noyaux cellulaires possèdent le plus grand diamètre.

En conclusion, nos recherches présentes semblent confirmer les hypothèses que nous avions avancées précédemment, à savoir, que le stade morphologique 36 (10e jour d'incubation environ) est, pour le mésencéphale de l'embryon de Poulet, un stade critique du point de vue biochimique et morphologique. Bien des précisions sont encore à apporter pour obtenir des certitudes plus concrètes, mais, dès maintenant, il devient intéressant d'envisager une étude du développement fonctionnel de ce tissu nerveux : les strates profondes au niveau du toit optique sont considérées comme représentant le véritable centre nerveux chez le Poulet [9]. C'est cette étude que nous aborderons très prochainement.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) J. Gayet, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 11; *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 101.

(2) J. Brachet, *Quart. J. Microsc. Sc.*, 94, 1953, p. 1; nous avons utilisé de la ribonucléase cristallisée d'origine commerciale.

(3) G. Gomori, *Microscopic Histochemistry*, 1 vol., University Chicago Press, 1952; N. B. Kurnick, *Intern. Rev. Cytol.*, 4, 1955, p. 221; M. A. Lessler, *Intern. Rev. Cytol.*, 2, 1953, p. 231.

(4) V. Hamburger et R. Levi-Montalcini, dans *Genetic Neurology*, 1 vol., University Chicago Press, 1950.

(5) Dans *Cell Growth and Cell Function*, 1 vol., New York, 1950.

(6) L. B. Flexner, *Ann. New York Acad. Sc.*, 60, 1955, p, 986.

(7) Dans *Neurochemistry*, 1 vol., Springfield, 1955.

(8) *J. Morphol.*, 78, 1946, p. 231.

(9) A. van Gehuchten, *La Cellule*, 8, 1892, p. 7; S. Ramon y Cajal, *Trab. Inst. Cajal Invest. Biol.*, 35, 1943, p. 3; B. G. Cragg, D. H. L. Evans et L. H. Hamlyn, *J. Anat.*, 88, 1954, p, 292.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse de l'animalisation de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus *par les colorants sulfoniques*. Note de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'animalisation et le développement de larves à symétrie radiale sont obtenus avec le bleu de ciel (chlorazol sky blue) et le bleu Evans. L'activité de ces colorants paraît liée à leur affinité pour les groupes basiques des protéines. Le chlorure de lithium supprime les effets animalisants de ces colorants sans diminuer l'inhibition de l'éclosion.

Au cours de travaux antérieurs nous avons présenté deux méthodes nouvelles permettant d'obtenir l'animalisation de l'œuf de l'Oursin, c'est-à-dire l'extension des territoires ectodermiques aux dépens des

territoires entomésodermiques. Ces méthodes permettent d'animaliser de façon homogène et très intense l'ensemble des embryons traités. Les agents utilisés sont, d'une part les ions de certains métaux lourds, le zinc notamment ([1]), ([2]) et d'autre part les substances sulfoniques acides ([3]), ([4]). Les embryons fixent ces substances et l'étude des combinaisons ainsi formées ouvre une voie à l'analyse de l'animalisation. Les ions zinc, en raison de leur affinité pour les groupes sulfhydriles ainsi que pour les groupes acides et basiques, se fixent aux protéines, aux nucléoprotéines et aux lipoprotéines. Les substances sulfoniques acides se fixent aux groupements basiques des protéines. Les groupes basiques se combinant avec les groupes sulfoniques acides et susceptibles d'autre part de former des complexes avec les ions zinc, occupent une position privilégiée par rapport aux autres groupes.

Nous aborderons ici l'étude des effets animalisants de colorants polysulfoniques présentant des affinités différentes pour les protéines.

Les œufs de l'Oursin *Paracentrotus lividus* sont cultivés dès la fécondation en présence des colorants polysulfoniques suivants : le bleu de ciel (chlorazol sky blue) et le bleu Evans.

Avec le bleu de ciel (1/5 000e) l'éclosion est retardée. Les embryons sont fortement animalisés; l'ectoderme très épais porte de longs cils flexueux et mobiles. L'archentéron manque. L'embryon présente au pôle végétatif une expansion externe de sa paroi sous la forme d'un bourgeon plein à contours irréguliers. Des cellules mésenchymateuses rondes sont groupées au pôle végétatif. Les cellules pigmentaires sont réparties de façon homogène. La répartition du colorant est intéressante. Les cellules mésenchymateuses sont bleu foncé. Le bourgeon situé au pôle végétatif est coloré en bleu clair mais les parois ectodermiques ne sont que faiblement colorées en mauve. L'observation continue montre en outre que, dans la jeune blastula, le colorant se fixe d'abord dans une zone de la paroi étroitement localisée au pôle végétatif et dans les cellules mésenchymateuses primaires. Avec le bleu de ciel (1/25 000e) les embryons présentent tous le type d'organisation à symétrie radiale.

Avec le bleu Evans (1/5 000e), l'éclosion ne se produit pas. A la concentration 1/50 000e les éclosions sont très rares et fortement retardées. Les embryons sont fortement animalisés. L'extension de l'épaississement ectodermique et de la ciliature correspond au type 3/4 selon la classification de Hörstadius ([5]). L'archentéron manque et les parois ne forment pas de bourgeon saillant au pôle végétatif. La répartition de la coloration est analogue à celle observée avec le bleu de ciel. Dans les solutions à 1/200 000e, les embryons sont de type à symétrie radiale. A concentration égale le bleu Evans colore les embryons plus rapidement et plus intensément que le bleu de ciel.

Les recherches de M. I. Gregersen et R. A. Rawson [6] ont montré que l'affinité du bleu Evans pour les protéines du sang est supérieure à celle du bleu de ciel. Des différences analogues vis-à-vis des protéines de l'embryon, jointes à sa pénétration plus rapide peuvent ainsi rendre compte de l'activité animalisante plus forte du bleu Evans.

Ces colorants polysulfoniques, animalisants aux concentrations relativement élevées, provoquent le développement de larves à symétrie radiale lorsque la concentration est diminuée. Il est ainsi possible de passer graduellement des formes animalisées aux formes à symétrie radiale. Ces dernières représentent donc un aspect mineur de l'animalisation.

Ces colorants polysulfoniques outre leur action animalisante exercent un effet inhibiteur prononcé sur l'éclosion. Nous avons pu dissocier ces deux phénomènes en examinant les effets de traitements conjugant les propriétés animalisantes du bleu de ciel et les propriétés végétativisantes du chlorure de lithium. En présence de bleu de ciel (1/5 000e) et de chlorure de lithium (0,0158 M) les éclosions sont fortement ralenties. Les embryons sont végétativisés et constitués d'une petite vésicule ectodermique et d'un entoderme volumineux, complètement évaginé, formé de trois vésicules à parois épaisses correspondant aux trois divisions de l'intestin. La répartition de la coloration est remarquable; les parois de l'intestin antérieur sont colorées en bleu et celles de l'intestin moyen en mauve. Les parois de l'intestin postérieur et celles de la vésicule ectodermique ne sont pas colorées. Les cellules mésenchymateuses sont bleu foncé. Les colorants présentent ainsi une affinité plus grande pour les régions les plus végétatives de l'embryon. Cette observation se vérifie dans les deux types d'embryons animalisés et végétativisés. L'étude de la répartition du zinc fixé par les embryons normaux, animalisés et végétativisés nous a montré que cet ion, lui-même fortement animalisant, présente également une affinité élevée pour les régions les plus végétatives de l'embryon [7]. En abaissant progressivement la concentration du chlorure de lithium, on passe graduellement de ces formes végétativisées aux formes animalisées sans toutefois observer le développement de larves normales. L'éclosion est fortement retardée dans toutes ces cultures mixtes. Le chlorure de lithium à concentration suffisante impose donc son action végétativisante et supprime les effets animalisants du bleu de ciel. Le chlorure de lithium ne supprime pas l'action inhibitrice du colorant sur l'éclosion, il la renforce.

L'animalisation d'une part et l'inhibition de l'éclosion d'autre part, peuvent donc être dissociées et rattachées à des effets différents du colorant. L'ion zinc, dont les effets animalisants sont supérieurs à ceux du bleu de ciel, n'exerce d'ailleurs par lui-même qu'une action retardatrice assez faible sur l'éclosion.

(1) R. LALLIER, *Exp. Cell. Research*, 8, 1955, p. 230-231.
(2) R. LALLIER, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 75-102.
(3) R. LALLIER, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1730-1731.
(4) R. LALLIER, *Exp. Cell. Research*, 9, 1955, p. 232-240.
(5) S. HÖRSTADIUS, *J. Exp. Zool.*, 14, 1935, p. 251-429.
(6) *Amer. J. of Physiology*, 138, 1943, p. 698-707.
(7) R. LALLIER, *J. of Embryol. exp. Morph.* (sous presse).

CYTOLOGIE. — *Coloration métachromatique et coloration « Acide périodique-Réactif de Schiff » appliquées aux granulocytes basophiles du sang humain normal.* Note (*) de M. **MAURICE PIETTE** et Mme **COLETTE PIETTE**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le sang d'individus normaux le nombre des granulocytes basophiles métachromatiques est supérieur à celui de ces mêmes cellules ayant une réaction A. P. S. positive. La différence correspondrait aux éléments renfermant de l'héparine trisulfurique (et peut-être de l'acide chondroïtinesulfurique), proportionnellement plus nombreux quand le chiffre des granulocytes basophiles est élevé.

Si la présence d'héparine dans les granulations métachromatiques des mastocytes tissulaires ne semble pas discutée, nous manquions encore ces dernières années d'une certitude aussi absolue pour les granulocytes basophiles du sang. Cette présence, considérée comme probable (1) a été affirmée à la suite d'études cytochimiques précisant les divers degrés de synthèse de l'héparine (2), d'abord monosulfurique puis trisulfurique.

Alors que ces deux composés sont l'un et l'autre métachromatiques, ils peuvent être différenciés par la coloration dite « Acide périodique-Réactif de Schiff » (ou A. P. S.) qui consiste à oxyder les polysaccharides par le premier réactif et à mettre en évidence les groupements aldéhydiques formés par le second (fuschine bisulfitée). En effet, la réaction exige pour être positive la présence d'un groupement 1.2-glycol ou une structure équivalente (amino, alkylamino), ou son produit d'oxydation (—CHOH—CO—), mais à condition que ce groupement ne soit pas substitué. Étant donné ces conditions, alors que l'héparine monosulfurique est A. P. S. positive (rouge), le composé trisulfurique donne une réaction négative.

Il faut ajouter que l'acide chondroïtine-sulfurique, dont la structure diffère de celle de l'héparine par le remplacement de l'acétylglucosamine par l'acétylgalactosamine est également A. P. S. négatif, la liaison osidique ne laissant pas subsister deux oxhydriles adjacents. Si la synthèse héparinique dans les granulocytes basophiles se traduit, comme on le pense, par l'adjonction progressive de groupements sulfuriques à la molécule de l'acide hyaluronique (1), il reste assez improbable qu'intervient à une

période donnée un remaniement complet de structure spatiale. Cependant, même si cette présence d'acide chondroïtine-sulfurique dans les granulocytes basophiles n'est pas démontrée cytochimiquement et s'avère des plus problématique, on ne peut pour autant l'éliminer.

Ceci dit, la réaction A. P. S. appliquée à l'étude des leucocytes sanguins met en évidence le glycogène diffus dans le protoplasme des granulocytes neutrophiles et éosinophiles, une teinte rosée chez les monocytes et révèle également la présence dans certains lymphocytes de quelques granulations fortement A. P. S. positives dont la nature ne semble pas connue actuellement.

Il nous a semblé intéressant de comparer les résultats obtenus avec des granulocytes basophiles de sangs d'individus normaux traités par un colorant métachromatique, mettant en évidence les mucopolysaccharides acides totaux, et par la coloration A. P. S.

Pour cela, des frottis ont été colorés par la technique de Mac Manus [3], précédée d'une fixation de 15 mn par le liquide de Carnoy qui conserve bien les granulations basophiles [2] et suivie d'une coloration des noyaux au glychémalun et d'autres par l'Azur II à pH 4 suivant une méthode décrite par l'un de nous [4]. Étant donné la rareté des granulocytes basophiles, il a été procédé à un décompte portant sur plusieurs milliers de leucocytes, non pas en s'arrêtant à un chiffre déterminé, car la répartition inégale conduit à des différences importantes, mais par exploration intégrale des frottis, réalisée au moyen d'un diaphragme carré placé dans l'oculaire du microscope. L'examen effectué dans ces conditions, s'il s'avère très long, donne des résultats qui ne sont pas entachés d'erreurs. La nature des granulocytes basophiles a été vérifiée tant par les granulations cytoplasmiques que par la morphologie particulière du noyau.

	Coloration A. P. S.			Coloration métachromatique.			Granulocytes basophiles A. P. S. négatifs.	
Sangs.	Leucocytes examinés.	Granulocytes basophiles A. P. S. positifs.	Granulocytes basophiles pour 1000 leucocytes.	Leucocytes examinés.	Granulocytes basophiles.	Granulocytes basophiles pour 1000 leucocytes.	Pour 1000 leucocytes.	Pour 100 granulocytes basophiles totaux (métachromatiques).
Ma...	5 220	24	4,6	5 020	44	8,7	4,1	47
Co...	8 240	41	5,0	6 230	45	7,2	2,2	30,5
Cl....	7 240	38	5,2	6 680	76	11,3	6,1	54
Bo....	10 200	45	4,4	6 515	39	6,0	1,6	26,5

Il apparaît que les chiffres de granulocytes basophiles pour 1000 leucocytes sont toujours plus élevés par coloration métachromatique, la diffé-

rence relevée (avant-dernière colonne) correspondant aux cellules à héparine trisulfurique et éventuellement à acide chondroïtine-sulfurique. Le pourcentage de ces cellules par rapport aux granulocytes basophiles totaux (métachromatiques) varie dans le même sens que le nombre de ces derniers éléments pour 1000 leucocytes.

L'examen des granulocytes basophiles A. P. S. positifs que nous avons observés nous a permis de remarquer que ces cellules ne sont pas toutes identiques. Quand les granulations sont nombreuses ou volumineuses, le reste du protoplasme est incolore; au contraire, quand elles sont rares ou fines, le protoplasme est légèrement A. P. S. positif, mais sans jamais atteindre l'intensité et l'homogénéité de celui des granulocytes neutrophiles. Il n'est pas interdit de penser qu'il existe chez les basophiles une relation entre ces deux structures cytologiques, l'une conditionnant l'autre. Quant à la constitution même des granulations, elle est certainement assez complexe. Le fait que le fixateur ne laisse pas diffuser l'héparine mais que l'amylase négative la réaction A. P. S. des granulocytes basophiles (5) conduit à penser qu'il existe au niveau ces granulations du glycogène et de l'héparine faiblement liés, les molécules de substance métachromatique étant elles-mêmes unies lâchement à des protéines, comme on l'a récemment avancé (6).

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) G. Astaldi, E. G. Rondanelli et E. Bernardelli, *Rev. Hem.*, 8, nº 2, 1953, p. 105.

(2) J. Turchini et L. Khau van Kien, *C. R. Soc. biol.*, 148, nos 23-24, 1954, p. 2065.

(3) *In* L. Lison, *Histochimie et Cytochimie animales*, 1953.

(4) M. Piette, *Ann. Ph. Fr.*, 13, nº 11, 1955, p. 681.

(5) G. B. Wislocki, J. J. Rheingold et E. W. Dempsey, *Blood*, 4, 1949, p. 562.

(6) G. P. Kerby, *J. Clin. Invest.*, 34, 1955, p. 944.

HISTOCHIMIE. — *Sur la présence d'un segment muqueux dans les tubes de Malpighi de quelques Odonates.* Note (*) de M. **Jean Gagnepain**, présentée par M. Louis Fage.

Mise en évidence chez la larve et l'imago des Odonates d'un segment muqueux localisé dans la portion préterminale des tubes de Malpighi.

On sait que les polysaccharides du groupe des mucines sont répartis de façon beaucoup moins large chez les Arthropodes que dans d'autres groupes animaux. Chez les Insectes, en particulier, leur présence n'a été signalée que dans quelques organes; c'est ainsi que M. F. Day (1), après avoir exploré méthodiquement des représentants des Thysanoures, Orthoptères, Isoptères, Coléoptères, Lépidoptères, Diptères, Hyménoptères, au

moyen de trois méthodes de détection des substances mucoïdes, insiste sur la rareté de ce groupe de glucides chez les Insectes. La cuticule, le rhabdorium du mésenteron, la bordure en brosse des tubes de Malpighi, la membrane péritrophique, et les glandes salivaires de certaines espèces représentent les principales localisations indiquées par l'auteur australien.

Il paraissait donc opportun de rapporter les constatations d'ordre histochimique faites à l'occasion d'une étude histophysiologique de la digestion chez les Odonates, étude entreprise au Laboratoire d'Anatomie et Histologie comparées de la Sorbonne, sur le conseil de M. Gabe.

La morphologie générale des cellules, leurs caractères cytologiques, et leurs particularités histochimiques, permettent de distinguer, dans les tubes de Malpighi des larves d'Odonates, cinq segments que l'on retrouve, d'ailleurs, chez les imagos :

— Une zone d'accroissement à l'extrémité borgne du tube, faite de cellules en croissant, au rapport nucléo-plasmique élevé, à chondriome assez rare formé de chondriocontes courts;

— Une zone moyenne, longue, faite de cellules cubiques à noyaux dont la chromatine peu dense se divise en petites mottes anguleuses, à bordure en brosse bien développée (2 μ de haut) et à chondriome essentiellement formé de longs chondriocontes alignés radialement;

— Une zone intermédiaire, courte (environ 300 μ) faite de cellules également cubiques à noyaux dont la chromatine assez dense est répartie en mottes arrondies, à bordure en brosse très plate (0,5 μ de haut) et à chondriome beaucoup plus dense que celui de la portion précédente;

— Une zone préterminale, également courte (250-300 μ) constituée par des cellules au bord apical bosselé, dépourvues de bordure en brosse, à noyaux particulièrement irréguliers et à chromatine dense chez les Anisoptères, alors qu'ils sont plus géométriques et pauvres en acide thymonucléique chez les Zygoptères. Le chondriome se compose surtout de chondriocontes épars moulés sur des boules de sécrétion cyanophiles;

— Un segment terminal commun à un groupe de tubes de Malpighi, formant bourse de réception, à hautes cellules cylindriques dont les noyaux sont très pauvres en chromatine.

Le produit de sécrétion du segment préterminal est presque entièrement soluble dans les fixateurs à base d'alcool (alcool à 95°, Carnoy, Gendre); il est au contraire bien conservé en place par les fixateurs aqueux.

Les méthodes trichromiques usuelles le colorent en vert (triple coloration de Prenant) ou en bleu (Azan). Les laques d'hématoxyline le teintent métachromatiquement en violet.

Il est doué d'une forte affinité pour le muci-carmin de Mayer; il prend

métachromatiquement le bleu de toluidine et la pyronine. Dépourvu de toute affinité pour le carmin de Best, il se colore intensément en rouge par la réaction de Hotchkiss-Mac Manus; ce résultat est dû à la présence d'un glucide comme le démontre l'épreuve de l'acétylation réversible. Il ne se colore ni par la méthode de Hale, ni par celle au bleu Alcian.

La nature glucidique du produit de sécrétion étant établie par la réaction à l'acide periodique-Schiff et le test de l'acétylation, la métachromatie aux laques d'hématoxyline et l'affinité pour le muci-carmin incitent à admettre qu'il s'agit d'un mucopolysaccharide. Le résultat négatif de la méthode de Hale et de celle au bleu Alcian indique qu'il s'agit d'un mucopolysaccharide neutre ou d'une mucoprotéine. Cette manière de voir est corroborée par l'intensité assez faible de la coloration métachromatique par le bleu de toluidine. Cette métachromatie n'atteint une certaine intensité qu'après action prolongée d'un fixateur bichromaté.

La présence d'un mucopolysaccharide dans les tubes de Malpighi d'un Insecte ne semble pas avoir été signalée jusqu'à ce jour; les résultats négatifs obtenus à ce sujet par Day incitent à admettre que seuls les tubes de Malpighi de certains Insectes possèdent un segment muqueux. La présence d'un segment de ce type pourrait être suspectée, d'après des dessins du Mémoire de C. Hosselet [2], chez des Diptères Nématocères; mais cet auteur ne semble avoir mis en œuvre aucune réaction histochimique et ne donne aucune interprétation claire des aspects qu'il figure.

Il y a lieu de remarquer que les travaux classiques consacrés à l'appareil excréteur des Arthropodes autres que les Insectes ne signalent pas l'existence de segments muqueux dans leur tube urinaire. On sait, par contre, que des cellules à mucus ou de véritables segments muqueux existent dans le néphron de nombreux Vertébrés [3], dans le rein des Mollusques [4] et la néphridie segmentaire des Onychophores [5]. La mucine de la néphridie des Péripates est d'ailleurs douée des mêmes propriétés histochimiques que celle des tubes de Malpighi des Odonates.

Seules l'expérimentation physiologique et l'étude biochimique permettraient d'élucider la signification fonctionnelle du segment muqueux décrit ici. Il est pourtant permis de se demander si la mucine élaborée ne joue pas un rôle de substance agglutinante et lubrifiante qui éviterait l'encombrement de la corbeille rectale de ces animaux par les excreta.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) *Austr. J. sci. Res.*, 2, 1949, p. 421.

(2) *Arch. Zoo. Expér. et gén.*, 72, 1931, p. 1.

(3) P. Feyel, *Thèse*, Paris, 1935.

(4) J. Turchini, *Arch. de Morphol. gén. et expér.* (*Thèse*, Paris, 1923).

(5) M. Gabe, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 141.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur le rôle de la vessie aérienne d'*Heterotis niloticus *Erhenberg* (*Téléostéen*). Note de M. **François d'Aubenton**, présentée par M. Louis Fage.

Dans un précédent travail (1) j'ai montré que l'organe suprabranchial d'*Heterotis niloticus* fonctionnait à la fois comme filtre complémentaire jouant un rôle mécanique dans la nutrition et comme organe respiratoire. Or la grande résistance de cette espèce à l'asphyxie dans les eaux polluées laisse supposer l'existence d'un organe accessoire utilisant l'oxygène de l'air.

La dissection détaillée d'*Heterotis* montre que la vessie aérienne, dont la structure est comparable à celle d'*Arapaïma gigas* (Ostéoglossidé) décrite par Jobert (2), doit jouer ce rôle. Cette vessie aérienne située dans la partie dorsale de la cavité générale, communique avec le pharynx par un sphincter, c'est-à-dire un muscle à fibres circulaires, et non, comme chez les Dipneustes, par un muscle à fibres radiées. Il n'y a pas de conduit aérien. Trois parties peuvent être distinguées dans la paroi de cette vessie. La première comprend la région située autour du sphincter; elle est peu vascularisée. Des coupes faites sur un alevin de 30 mm montrent qu'elle est constituée par un épithélium simple, composé de cellules vibratiles et de cellules à mucus à noyau basal. Sous la membrane basale de cet épithélium se trouve une mince couche conjonctive sous-épithéliale doublée de fibres élastiques. Des cellules vibratiles analogues ont été décrites par Rauther (3) chez *Psephurus gladius* (Ganoïde).

La seconde partie est située ventralement. Elle est très vascularisée. On y distingue un épithélium simple, très plat, sous lequel courent de nombreux capillaires et vaisseaux sanguins situés dans le tissu conjonctif sous-épithélial et provenant du tube digestif. Les fibres élastiques sont réduites à une fine pellicule.

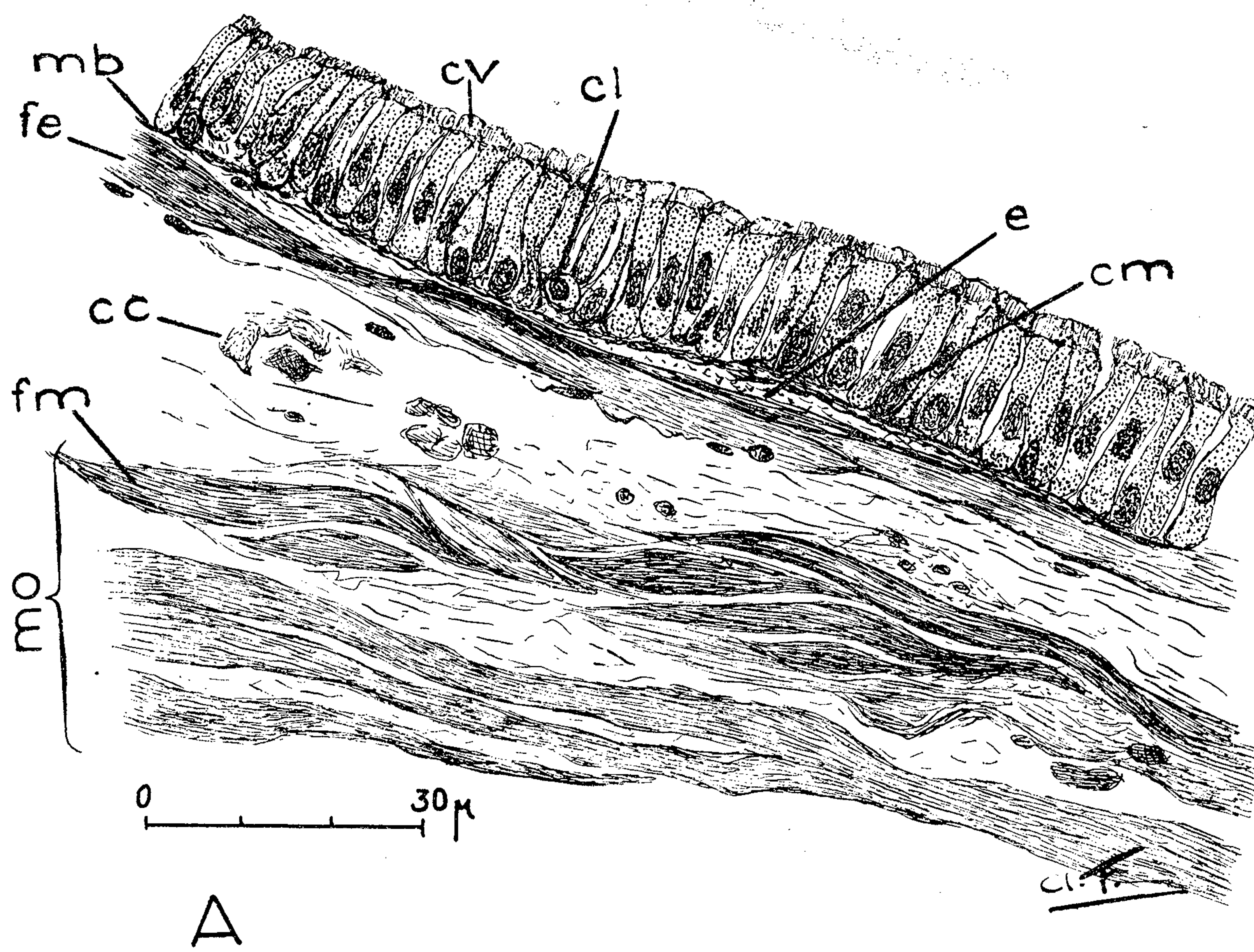
La troisième partie est située dorsalement et se trouve vers l'arrière étroitement accolée au rein. Elle diffère essentiellement de la précédente par l'existence d'un réseau de mailles formant une couche spongieuse de couleur brune. Au point de vue histologique, ces mailles sont constituées par les mêmes tissus que la partie ventrale.

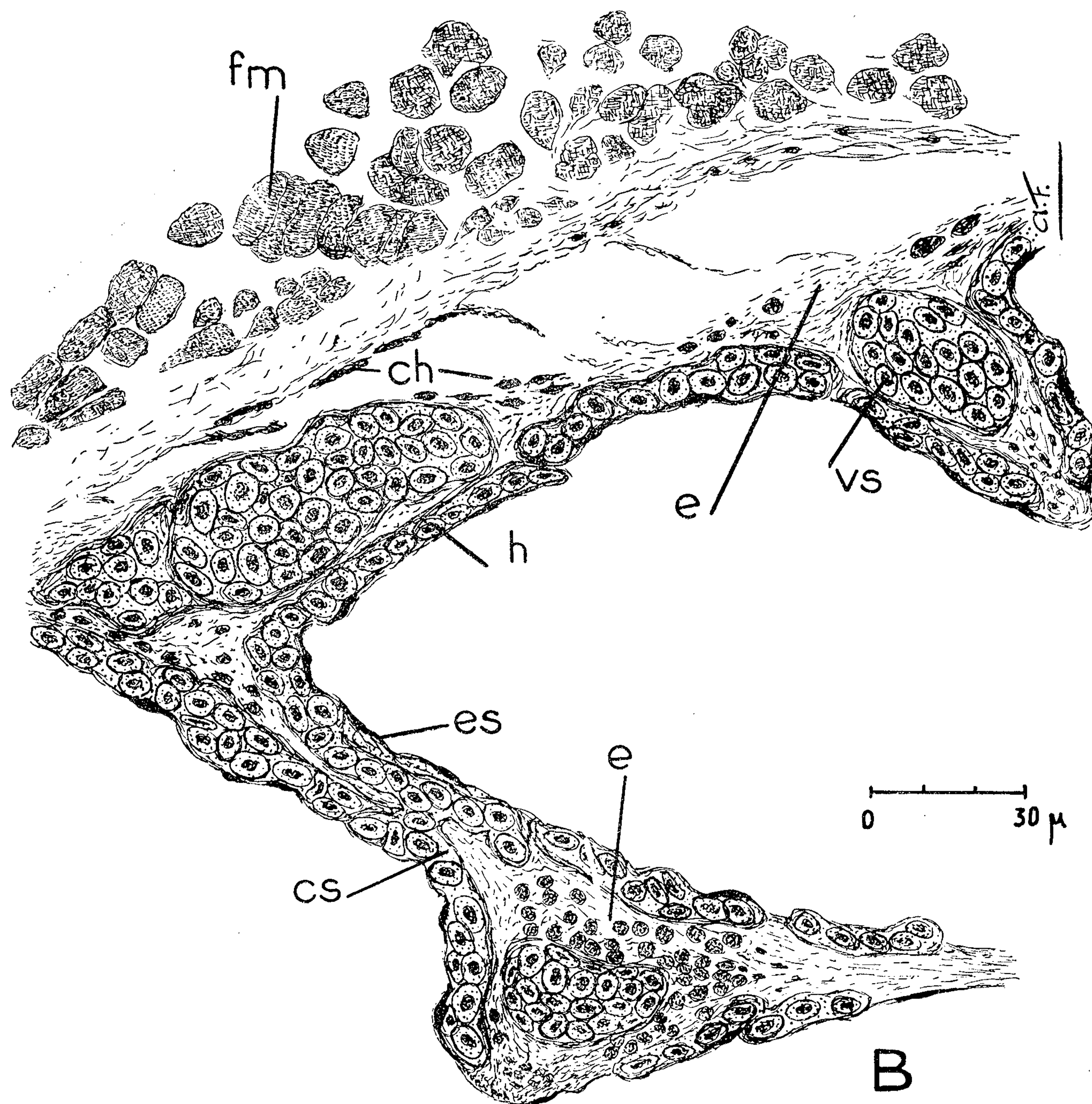
La vascularisation s'effectue par l'artère pulmonaire issue principa-

---

LÉGENDES DES FIGURES A ET B.

A, parois de la première partie; B, parois de la troisième partie; *cc*, cellules conjonctives; *ch*, chromatophores; *cl*, capillaire lymphatique; *cm*, cellules à mucus; *cs*, capillaires sanguins; *cv*, cellules vibratiles; *e*, couche conjonctive sous-épithéliale; *es*, épithélium simple; *fe*, fibres élastiques; *fm*, fibres musculaires; *h*, hématies; *mb*, membrane basale; *mo*, couche musculaire de l'œsophage; *vs*, vaisseaux sanguins.


mb
fe
cv
cl
e
cm
cc
fm
mo
0
30 μ
A


fm
ch
e
vs
h
es
e
cs
0
30 μ
B

lement des artères efférentes des 3e et 4e arcs de droite (celles de gauche donnant naissance à l'artère cœliacomésentérique). Les vaisseaux des trabécules de la partie spongieuse sont en communication avec les veines cardinales postérieures droite et gauche. C'est par l'intermédiaire de la veine cardinale postérieure gauche que s'effectue l'évacuation du sang veineux de la veine porte rénale se rendant au sinus de Cuvier.

Ces observations anatomiques et histologiques complètent celles faites sur le terrain où il est aisé de constater l'habitude des *Heterotis* de venir constamment en surface, et nous permettent de conclure au rôle respiratoire de la vessie aérienne. Le sang hématosé dans cet organe revient se mélanger au sang veineux de la circulation générale comme chez *Amia*, *Polypterus* (Ganoïdes) et *Gymnarchus* (Téléostéen).

(1) *Bulletin I. F. A. N.*, 17, série A, n° 4, 1955, p. 1179-1201.
(2) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, (6), 7, 1878, art. 5, p. 1-7.
(3) *Klassen und ordnungen des Tierreichs*, 6 Band, Teil 1, Leipzig, 1940, p. 796-798.

BIOLOGIE MARINE. — *Sur les déplacements de frontières biogéographiques intercotidales, actuellement en cours en Espagne : situation en* 1956. Note (*) de M. **Édouard Fischer-Piette**, transmise par M. Louis Fage.

On sait que le bios intercotidal de la côte Nord d'Espagne présente (situation un peu paradoxale) un caractère septentrional très marqué à l'Ouest (Galice) et un caractère méridional très marqué à l'Est (côte basque). Cela étant, rappelons le gros fait qui motive les présentes études : tandis qu'à la fin du siècle dernier le passage de l'un à l'autre de ces caractères s'effectuait dans la région de Santander, en 1949 il se trouvait à 300 km plus à l'Ouest, dans la région de Ribadeo (1). Et rappelons aussi qu'en 1954-1955 (2) la situation restait fondamentalement la même qu'en 1949, mais que toutefois pour plusieurs espèces nordiques se voyait un retour plus ou moins marqué vers la situation du siècle passé.

Depuis un an les faits se sont amplifiés et la tendance générale se précise dans le sens d'un retour vers la situation du siècle précédent; retour qui s'effectue d'ailleurs avec une vitesse et une amplitude très variables selon les espèces, et auquel plusieurs mêmes n'ont pas participé jusqu'ici (en particulier l'algue *Himanthalia lorea*).

Algues. — Commençons par le cas discordant signalé l'année dernière, celui du *Fucus platycarpus* pour lequel, à l'encontre des autres espèces nordiques, la situation paraissait continuer à s'aggraver. Or en 1956 la tendance est renversée, dans aucune station n'a été constatée de nouvelle aggravation, on assiste au contraire en plusieurs stations à une extension de l'espèce.

Fucus vesiculosus est mieux représenté dans le fond du golfe de Gascogne, qu'il ne l'était en 1949.

Fucus serratus était en 1949 dans un état pitoyable, sa taille ne dépassait pas 15 cm dans la région la plus favorable (Cangas de Foz près de Ribadeo), et il était stérile dans ses stations orientales. En 1954-1955 la taille atteignait 30 à 65 cm à Cangas de Foz; la frontière de fertilité s'était déplacée vers l'Est de 110 km, les populations stériles ne furent rencontrées qu'à Lastres (station côtière la plus orientale) et à San Vicente (station d'estuaire la plus orientale). En 1956 il est encore un peu plus grand à Cangas de Foz (40 à 70 cm), et les populations de Lastres et de San Vicente sont devenues fertiles. Toutefois l'espèce n'a pas étendu le domaine de sa présence.

Pelvetia canaliculata commence à reparaître ou redevenir prospère en plusieurs stations où il avait disparu ou souffert.

Lichens (groupe non étudié par les anciens auteurs). — En 1949, les Lichens jaunes, présents en Galice, faisaient défaut dans tout le secteur oriental à l'Est de Luarca. En 1954-1955, le *Xanthoria parietina* (espèce surtout terrestre) avait conquis la zone intercotidale en divers points, un peu tout au long de ce secteur. Depuis lors il continue à y marquer des progrès. Pour le *Caloplaca marina*, espèce uniquement intercotidale, les choses vont un peu moins vite que pour le *Xanthoria* qui a pu surgir n'importe où à partir du domaine terrestre. En 1954-1955, il s'arrêtait à Castro-Urdiales, à 275 km à l'Ouest de Luarca. Actuellement il va jusqu'à Pedernales : gain total, 320 km.

Mollusques. — Les principaux Mollusques nordiques pour lesquels un recul ou une raréfaction avaient été admis, sont *Purpura lapillus*, *Littorina saxatilis*, *Littorina littorea*.

Purpura lapillus, dont la frontière s'était déplacée vers l'Ouest de 240 km, et qui en 1954-1955 avait regagné 60 km de Luarca à Candas, atteint maintenant Lastres, à 40 km plus à l'Est. Et, dans les stations où cette espèce est maintenant ré-implantée, on voit, au cours des visites successives, augmenter le nombre des individus, la taille de la population, l'étendue du territoire occupé.

Littorina saxatilis, en 1949, était prospère en Galice et jusqu'à la région de Luarca, puis, vers l'Est, diminuait de taille, se confinait aux points abrités, et s'arrêtait près de Santoña. Actuellement il va jusqu'à Pedernales, à 65 km plus à l'Est. Et en répétant les visites on voit de l'une à l'autre augmenter les densités de population et les tailles, et les stations s'étendre vers des points de plus en plus exposés.

Littorina littorea, qui est très prospère en Galice, était en 1949 extrêmement mal représenté dans tout le fond du golfe de Gascogne. Actuel-

lement il y est beaucoup moins rare, et il est même très abondant à Plencia, station où il faisait entièrement défaut précédemment.

Il ne faudrait évidemment pas vouloir forcément tout ramener à un jeu possible d'influences septentrionales ou méridionales. Il se pourrait d'ailleurs fort bien que les changements actuellement en cours ne soient que des phénomènes limités, et que nous n'assistions pas de sitôt à un rétablissement complet de la situation du siècle dernier. Mais l'ensemble des faits observés est suffisamment important pour nous faire considérer qu'il ne serait pas permis de s'abstenir de surveiller régulièrement les événements. S'il y a des phénomènes cycliques, la régularité des examens est indispensable pour les établir.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) E. Fischer-Piette, *Ann. Inst. Océanogr.*, 31, 1955, p. 37-124.

(2) E. Fischer-Piette, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 447.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JUIN 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **FRANÇOIS DE GAUDART D'ALLAINES** élu Membre de la Section de Médecine et Chirurgie, le 7 mai 1956, en remplacement de M. **RENÉ LERICHE**, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles. M. le Président donne lecture de la Note publiée au Journal officiel de la République française, annonçant que par décret du 1er juin 1956 son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

Notice biographique sur M. AUGUSTE CHEVALIER,
par M. **ROGER HEIM.**

Venu au monde le 23 juin 1873 dans une petite ferme qu'exploitaient ses parents, à 3 km de Domfront, dans l'Orne, sur les bords d'une rivière aux eaux vives, la Varenne, **AUGUSTE CHEVALIER** est né en quelque sorte au sein de la nature normande, et il y a grandi comme une herbe sauvage, courant, tout gamin encore, les prés et les futaies, déjà attaché à son sol natal par toute son âme, profondément marqué à la fois par l'hérédité et par le milieu. A 7 ans, à l'école de Saint-Front, il devait renoncer au patois et porter le poids du cartable; peu à peu le sauvageon, déjà les mains croisées derrière le dos dans le geste familier que nous lui connaissions tous, poursuivra sa découverte du monde vivant qui l'entoure. Timide encore, taciturne, au sortir de l'école, sur le chemin du retour, c'est dans l'abri d'un vieux casseur de pierres, le père Poussier, vieillard d'expérience et de savoir, qui avait servi au Sénégal du temps de Faidherbe, que « le petit Gus », ainsi qu'on appelait familièrement le jeune Auguste Chevalier, s'initia à la géologie et peut-être ouvrit son imagination vers les lointains horizons de l'Afrique Noire. L'instituteur du village obtint des parents que le jeune garçon concourût pour une bourse. Mais déjà la

botanique est sa passion, et elle le restera au long de ses études qui le conduiront à la Faculté des Sciences de Caen où il est bientôt l'élève des Professeurs Lignier et Bigot, avant de devenir préparateur de Charles-Eugène Bertrand à Lille, puis boursier de doctorat au Muséum National d'Histoire Naturelle.

Nous le retrouvons peu d'années après, en 1898, attaché comme botaniste à la mission du général de Trentinian au Soudan français. Le terroir a été abandonné, mais le cœur y est resté fortement attaché. Certes, il y avait loin de la brousse de Samory, d'où les flèches jaillissaient, aux paisibles chemins de la forêt normande. Casque colonial, dolman blanc, énorme revolver d'ordonnance, Chevalier apparaissait dans la forêt tropicale comme un personnage anachronique tombé du ciel. Le revolver, il le portait à sa ceinture nuit et jour, comme une énorme amulette, mais il ne l'utilisa jamais; il était parfaitement incapable de s'en servir; les cartouches intactes pourrirent peu à peu dans le barillet.

Ainsi commencèrent les multiples périples de l'un des explorateurs les plus infatigables dont le bilan des étapes s'applique à 50 000 km à pied à travers tout le continent noir surtout, le Sahara, les îles du Cap Vert, l'Afrique du Nord qu'il parcourait encore il y a trois ans, également l'Indochine et le Brésil. Seuls, une constitution physique exceptionnelle, un courage à toute épreuve, une passion fanatique et exclusive de la recherche et une acuité d'observation rare lui ont permis d'accomplir sa destinée de grand voyageur et de grand botaniste.

Du Normand il possédait la solide carrure, la nuque puissante. Il en avait la capacité infinie de résistance. Pour lui, à table, l'eau était un danger. Les fièvres tropicales, au cours des randonnées exténuantes, n'ont pu avoir le dernier mot. Alors, on ne comptait dans la brousse ni routes carossables, ni voitures légères, ni frigidaire, ni quinacrine, et de ses multiples aventures Chevalier est rentré souvent seul laissant ses compagnons à tout jamais dans la terre d'Afrique. Aucun obstacle ne pouvait s'opposer à cette soif de découvrir, de noter, d'expliquer, de décrire. Oui, il coulait dans ses veines le sang de ces Normands qui furent des conquérants — et il le fut —, qui furent des réalistes qui ne s'embarrassaient point de raisonnement subtil, mais qui construisaient — et il fut un constructeur. — Il n'avait pas le temps de discuter de ces questions philosophiques ou phylogénétiques au bout desquelles on se retrouve pareil à ce qu'on était au départ. Il avait besoin d'aboutir. Il était attaché aux faits comme à son sol de Normandie. Et il les classait dans l'immense bibliothèque de sa mémoire, car il a été un encyclopédiste, riche de connaissances et intarissable d'anecdotes.

Le Muséum fut son refuge, l'aboutissement et le point de départ de ses lointains et durs voyages. Le Muséum, ses herbiers et ses serres;

la serre, cette ambassade de la vie tropicale où Chevalier retrouvait ce qui vibre, lorsqu'il saisissait le moment fugitif et exceptionnel où la plante s'épanouit dans la fleur, quand elle parle à l'observateur; l'herbier, l'immense boîte aux lettres, immuable, glacée et nécessaire.

La musique de l'Afrique, sa flore et son rythme furent la passion d'Auguste Chevalier. Le laboratoire n'était que son métier. Et c'est grâce à cette activité africaine exceptionnelle qu'il enrichissait déjà l'Exposition Universelle de 1900 qui lui décernait d'un coup trois médailles d'or.

Dans sa mission Chari-Lac Tchad (1902-1904), il recensait 150 espèces cultivées par les indigènes et tirait de cette randonnée une *Afrique centrale française* de 800 pages avec une carte au 1/3 000 000e mentionnant les cultures indigènes et les zones de végétation d'un large secteur africain, relevant 200 constituants végétaux caractéristiques des aires délimitées. Il fait connaître la grande sylve de Côte-d'Ivoire, la répartition de la végétation à la limite de cette forêt vierge, il énumère et décrit plusieurs milliers d'espèces et de formes végétales, dont de nombreux genres nouveaux, rassemblés dans ses *Novitates Floræ Africanæ* et ses *Diagnoses Plantarum Africæ*.

Il crée entre temps le Jardin Botanique de Dalaba. En 1909-1911, reliant dans un nouveau périple tous ses voyages antérieurs, il publie encore une carte botanique, forestière, pastorale et agricole au 1/3 000 000e.

De ses expéditions il a rapporté 80 000 numéros d'herbier, dont 70 000 africains, 900 espèces de bois coloniaux, des dizaines de milliers d'échantillons cryptogamiques et zoologiques; rien ne lui échappe, tout l'intéresse, et peut-être, avant tout, l'Homme d'Afrique.

Car il est humain. Il est même généreux, idéaliste bien sûr, idéologiste même, toujours prêt à défendre le petit, le pauvre, l'humble. Il aime les jeunes et les encourage. Il sait découvrir ceux qui le méritent. Et surtout il sut comprendre et aimer les Noirs, ses compagnons, auxquels il vouait une affection compréhensive, paternelle, qui fait de lui l'un des hommes qui ont apporté le plus d'eux-mêmes en Afrique tropicale pour cimenter entre Blancs et Noirs cette amitié durable et nécessaire sur laquelle l'Union Française doit reposer.

En Indochine qu'il parcourt en 1913-1914, il crée au passage l'Institut Botanique, deux écoles d'agriculture, une station d'essais et plusieurs réserves forestières; à son retour, la plus magnifique réussite de sa carrière, la *Revue de Botanique appliquée et d'Agriculture tropicale* qui continue.

Le labeur a été son essentielle richesse. Sa vie s'est déroulée dans l'ignorance du repos, dont il n'avait pas besoin, ni pour l'esprit ni pour le corps. Il était constamment sur la brèche, la mémoire fusant de toutes parts, connaissant le prix de chaque minute, sauf quand il s'agissait de la donner à un jeune homme inconnu rencontré autour d'une fleur. Plongé dans ses

réflexions, le chapeau en désordre, le nœud papillon sur le côté, les lunettes en bataille, il allait devant lui, prêt aux chocs les plus inquiétants pour ses amis, et Dieu sait combien de fois il fut renversé sur la chaussée parisienne. Car il suivait tout droit son chemin, comme un homme de devoir, que rien n'aurait pu faire dévier d'une route qui fut à l'image de sa sincérité.

L'ensemble de ses publications dépasse le chiffre du millier. Certaines constituent le fondement de la phytogéographie de l'Afrique Noire : *Des zones et provinces botaniques de l'Afrique Occidentale française*, *Végétation de la région de Tombouctou*, *Voyage scientifique à travers l'Afrique Occidentale*, etc. Elles livrent des études multiples sur la végétation des bords du Niger, celle des plaines salées, des palmeraies d'*Elæis*, des rizières, des savanes, des bambusaies.

Il a su montrer l'un des premiers que ce qu'on nomme forêt vierge n'est en fait le plus souvent qu'une forêt secondaire profondément modifiée par l'intervention, parfois lointaine, de l'Homme. Chevalier est de ceux qui ont défendu la thèse qui voit dans le Sahara un domaine autrefois parcouru par de larges vallées formant autant d'ouvertures favorables à la dispersion des espèces.

En 1923, il rédige dans le célèbre *Traité de Géographie physique* de notre regretté confrère Emmanuel de Martonne la partie relative à la géographie des plantes. En 1927, dans un ensemble de 250 pages, il a publié un essai de coordination des connaissances de phytogéographie où l'action délétère des hommes sur le manteau végétal et la régression inquiétante de celui-ci sont mis en évidence. Comme tous les naturalistes et les hommes de bon sens, il aboutit à jeter un cri d'appel en faveur de la protection de la Nature, de la flore et des ressources planétaires.

Son œuvre de botanique appliquée reste fondamentale. Elle est liée à l'objet essentiel de la plupart des missions qui lui ont été confiées. A diverses reprises, il s'est consacré à des monographies de plantes utiles : kolatier, théier, cotonnier, arachide, coton, lianes à caoutchouc, bois coloniaux. Mais il convient d'insister tout particulièrement sur son travail monumental propre aux caféiers, qui réunit trois volumes, publiés en 1928, 1942 et 1947, et dont la somme constitue une œuvre essentielle propre à un groupe de plantes sur lesquelles il a jeté tant de lumière. Il avait découvert notamment, dès 1903, dans les galeries forestières des plateaux élevés du Chari, une nouvelle espèce, le *Coffea excelsa*, résistant aux parasites, solide comme son initiateur, et qui, introduite dans les plantations de Java, du Tonkin, d'Afrique, a produit un café de renom.

Tels sont quelques titres glanés dans une œuvre gigantesque, variée, inégale bien sûr, mais qui forme un monument élevé à la gloire de la science et aussi à celle de la colonisation française en Afrique.

S'insérant parfaitement dans la lignée des Tournefort, des Desfontaines,

des Adanson, dont il a été le continuateur, Auguste Chevalier a vécu dans la tradition d'une Maison qui, depuis trois siècles et demi, est restée le berceau et le creuset essentiels de la recherche scientifique coloniale. Sa personnalité fut puissante et originale, privée peut-être de certaines subtilités, mais combien riche de sincérité, d'humanité, de conviction, d'enthousiasme, servie par la compétence et l'autorité que dans le monde entier on lui reconnaissait pour tout ce qui touche à la botanique descriptive, pure et appliquée. Jusqu'au bout il s'est montré digne du rôle qu'il a joué. Certes, depuis quelques mois sa santé chancelait. Cependant, il était encore parmi nous en ce lundi qui précéda sa mort, attentif jusqu'à son dernier jour à l'activité de notre Compagnie où il avait succédé en 1937 à Julien Costantin et qu'il présidait en 1953. Il s'est éteint dans son sommeil le 4 juin dernier, livrant aux jeunes générations l'image d'un symbole, celui du devoir et du labeur désintéressé, que n'ont découragé ni les difficultés matérielles, ni l'effort physique, ni de durs obstacles dont son chemin fut hérissé, bref l'exemple d'un pur courage et d'un pur savant voué entièrement à la grandeur de son pays et au culte de la science.

ÉPISTÉMOLOGIE. — *Sur les conditions effectives de la recherche.*

Note de M. **Georges Bouligand**.

1. J'ai proposé, en une précédente Note ([1]), l'idée d'un *repérage*, visiblement suivie en fait depuis Descartes par chacun de ceux qui ont eu de l'influence sur le progrès mathématique. L'exception qu'on pourrait noter chez Galois n'est imputable qu'à la brièveté de sa carrière, car chez lui « groupes et corps se trouvent vers 1830 et apparaissent dans les équations au cœur même de l'algèbre classique ([2]). » Il en est résulté depuis trois siècles une constante progression vers le *relationnel*, sans pour autant exclure, même aujourd'hui, le recours à peu près ininterrompu à des modèles subsidiaires MS.

Ainsi, la Mathématique a les apparences d'un *organisme vivant* (OV) capable d'appréhender les schèmes visant à prévoir différents phénomènes ([3]), pour ne se constituer en définitive que de *schèmes relationnels abstraits*. Le pouvoir est donné à (OV) d'assimiler les œuvres individuelles et d'évoluer ainsi en restant intelligible en grande part à une fraction de l'humanité sans cesse accrue.

2. Eu égard aux aspects réels de la recherche, il faut en reprenant la chaîne $R_1, \ldots, R_n$ préciser le sens attribué à ses éléments. Chacun est, par rapport à celui qui le précède, un nouveau référentiel : chose bien nette, quand de Lagrange, Abel, on passe à Galois, lequel en promouvant le *groupe de l'équation,* fonde une théorie *générale* de la résolution. Le passage d'un terme de la

chaîne au suivant éclaire d'anciens problèmes et en pose d'autres : d'où réorganisation de l'acquis totalisé, en allant de R_1 jusqu'au terme introduit, par laquelle sont distingués, en raison de leur efficacité, de nouveaux cheminements.

A ce titre, celui qui tire parti des relations de contiguïté

(R) nombres figurés $\nearrow$ raisonnement récurrent $\nearrow$ approximations successives

n'est en fait recevable qu'à la fin du XIXe siècle, après des Mémoires célèbres d'Émile Picard. La ligne L, que ces relations incitent à tracer, aboutit à une méthode atteignant des problèmes fonctionnels élevés. Cette L a désormais sa raison d'être, grâce à l'apport, par voies latérales activantes, de nouveaux thèmes de recherche et de matériel opératoire.

Remarques analogues pour les gradations menant des espaces n-dimensionnels affines, d'une part à ceux d'Euclide, puis pour $n \to \infty$, à celui de Hilbert H, d'autre part à ceux de Minkowski, puis pour $n \to \infty$, à ceux de Banach. Aujourd'hui, H permet de résoudre certains problèmes sur les potentiels, les vibrations dans l'espace ordinaire. De même, à partir de Galois, la théorie des congruences arithmétiques prend forme nouvelle. Après Cauchy, la théorie des fonctions d'une ou plusieurs variables complexes a pu faciliter diverses questions concernant les fonctions algébriques, etc.

3. A proximité de (R), je rappelle ici d'autres relations : les études concernant la divisibilité au sujet des entiers (sens usuel) puis dans le champ des nombres algébriques (N. A.) induisent aussi bien que les systèmes de nombres hypercomplexes (N. HC) vers les *corps*, puis vers les *anneaux*. Cela suggère d'écrire schématiquement

(R′) N. A. $\searrow$ / N. HC $\nearrow$ corps $\to$ anneaux

et aussi bien

(R″) équations (algébriques, différentielles) $\searrow$ / systèmes usuels de géométrie $\nearrow$ groupes

la généralité s'accroissant de gauche à droite. D'ailleurs, la définition d'un anneau suppose celle d'un groupe. La rencontre de telles relations (R′), (R″) a suscité celle des structures. On la rejoint d'une autre manière, que voici.

La récurrence est un prototype, indéfiniment répété, du retour d'une situation type RST. Un RST apparaît quand, en suivant le fil de la déduction dans un système formel, il s'y répète un schème relationnel fini, soit sur les mêmes éléments, soit sur d'autres, dérivés des premiers plus ou moins directement. De tels retours étant fréquents, on économise l'effort en retenant les cas notoires de RST et les associant à des *structures*.

4. Les remarques des n°s 1, 2, 3 rapprochent les modalités d'évolution

de (OV) et celles d'une grande cité (GC) constamment étendue, et de plus, réaménagée de temps à autre au cours des âges quant à ses édifices, ses artères, ses services de confort social. Du *film,* très lentement déroulé pour facilité didactique, qui représente une organisation urbaine progressive, on peut rapprocher un film analogue qui concernerait (OV). Dans chacun de ces cas, tendances comparables : une des plus nettes consiste à bannir les hétérogénéités; par exemple, dans (GC), on électrifiera des quartiers longtemps défavorisés; de même dans (OV) s'est-on appliqué à mettre la géométrie différentielle, quant à la rigueur des méthodes, au niveau de la théorie des fonctions, et quant à la simplicité, chaque fois que possible, sur un plan rappelant la géométrie élémentaire (école de K. Menger, H. Busemann).

D'où un facteur d'évolution de (OV) : recherche d'une bonne ordonnance en tous secteurs. Dans (OV), le souci du *relationnel* fait tomber les barrières entre zones, qui subsistent dans les manuels d'enseignement élémentaire et préparatoire, voués à un rôle qui leur impose des conditions psychologiques.

En construisant le film de (OV) on évitera d'exagérer, à des étapes intermédiaires, l'intrusion de vues actuelles. Les cas d'espèce peuvent être d'appréciation délicate. A la découverte par Euler de la relation célèbre entre la série définissant $\zeta(s)$ pour s réel > 1 et le produit infini de terme général $(1 - 1/p^s)$ où p décrit la suite P des entiers premiers, on pourrait associer un *repérage structural.* En effet, P est la base minimale dont on déduit multiplicativement la suite N des entiers et ce rôle structural de P se *transmet* quand on combine multiplicativement des relations

$$\left(1-\frac{1}{p^s}\right)^{-1} = 1 + \frac{1}{p^s} + \frac{1}{p^{2s}} + \ldots + \frac{1}{p^{hs}} + \ldots$$

en nombre fini. Ce qui installe, en passant l'idée de transmission d'une structure au cours de certains calculs. Il y aurait d'ailleurs une présentation équivalente, au moyen de l'ensemble N — P obtenu par réunion de multiples d'entiers successifs, avec le même criblage transmis aux termes de la série $\zeta(s)$. En de tels cas, la conduite insigne d'un calcul ne va pas jusqu'à l'exploit accompli en débordant le sujet par conquête d'une notion efficace en d'autres champs.

5. Le rapprochement (GC) $\leftrightarrow$ (OV) qui tend à filmer l'histoire des mathématiques a remplacé la suite des repérages instantanés de (OV) par un *repérage totalisé dans le temps.* De ces conceptions globales, il faut revenir à la recherche individuelle dans un secteur et un laps de temps souvent restreints. Ici se pose la question : opportunité d'une telle localisation spatio-temporelle. Entre autres cas déjà traités, il y a celui des nombres premiers, étudiés d'abord avec l'appui de la théorie des fonctions (Riemann, Hadamard, de la Vallée Poussin, Landau, Hardy, etc.), puis sans beaucoup dépasser le champ des notions arithmétiques (Tchebytchef, Erdös, Selberg).

La localisation est donc ici un *a posteriori* par rapport à ce qui, au départ, s'annonçait naturel. Il semble bien qu'en des situations de ce genre, réside pour le chercheur une des sources les plus notoires de graves difficultés. D'ailleurs la localisation peut être défavorable à une analyse causale.

6. L'arithmétique et l'algèbre moderne semblent cependant détenir pour semblable enquête, des rôles priviligiés, au moins si l'on préfère orienter les efforts vers la quête du relationnel. La Note déjà citée de M. Paul Dubreil (²) donne en ce champ restreint, sans le rechercher explicitement, un programme plus précis que celui de ma précédente Note. Mais si l'on désire, en matière de recherche, des directives pratiques, il est bien préférable de veiller à éviter un certain dirigisme, et à ne pas s'exposer à une sorte d'atonie par renoncement aux inspirations géométrico-physiques ou même en limitant trop vite le plan d'action.

(¹) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2689.
(²) Paul Dubreil, *Actualités Hermann*, fasc. **1137**, 1951, p. 55-65.
(³) Y compris les schèmes provenant de certains MS.

M. **Raymond Cornubert** adresse en hommage à l'Académie un exemplaire de son Ouvrage intitulé : *Dictionnaire Chimique allemand-français. Mots et locutions fréquemment rencontrés dans les textes de langue allemande.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-Paul Grassé** : *Physiologie de l'insecte,* par Rémy Chauvin.

DÉSIGNATIONS.

M. **Paul Montel** est désigné pour représenter l'Académie à la cérémonie organisée au Lycée Gay-Lussac, à Limoges, le 23 juin 1956 et à l'occasion de laquelle sera dévoilée une plaque qui perpétuera le souvenir d'**Arsène d'Arsonval.**

M. **Loïc Cahierre**, Ingénieur en Chef géographe, adjoint au Directeur général de l'Institut géographique, est chargé de représenter l'Académie à la cérémonie qui aura lieu à Pello, en Laponie Finlandaise, le 23 juin 1956, pour commémorer la mesure de l'arc méridien par une mission de l'Académie royale des sciences de Paris, en 1736.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la chaire d'Éthologie des animaux sauvages du Muséum National d'Histoire Naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

M. **Henry des Abbayes** adresse des condoléances à l'Académie à l'occasion de la mort de M. *Auguste Chevalier*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Radioteknika i Elekhtronika*, tome I, 1956. *Kristallographia*, tome I, 1956. *Optika i spektroskopia*, tome I, n° 1, 1956;
2° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'informations scientifiques. *Referativnyi Journal. Elektrotekhnika referaty*, n° 1, 1956;
3° *The microstructure of starch grains*, par Edith A. Roberts;
4° Physical Society of Japan. *Series of Selected Papers in Physics*.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation fonctionnelle de Riemann*. Note de MM. **Komaravolu Chandrasekharan** et **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Les suites $\{\lambda_n\}$, $\{\mu_n\}$ $(n \geq 1)$ étant positives croissant vers l'infini, considérons deux séries de Dirichlet non identiquement nulles

$$\varphi(s)=\sum \frac{a_n}{\lambda_n^s}, \qquad \psi(s)=\sum \frac{b_n}{\mu_n^s} \qquad (s=\sigma+i\tau)$$

admettant des abscisses de convergence absolue $(<\infty)$. Soit $\delta>0$; on dit que les fonctions φ, ψ satisfont à l'équation fonctionnelle

$$(1) \qquad \pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\varphi(s)=\pi^{-\frac{(\delta-s)}{2}}\Gamma\left(\frac{\delta-s}{2}\right)\psi(\delta-s)$$

s'il existe une fonction $\chi(s)$ holomorphe et uniforme dans un domaine $|s|>R$, telle que

$$\lim_{|\tau|\to\infty}\chi(\sigma+i\tau)=0$$

uniformément dans toute bande $\sigma_1 \leqq \sigma \leqq \sigma_2$, et telle que, pour un couple α, β, on a

$$\chi(s) = \pi^{-\frac{s}{2}} \Gamma\left(\frac{s}{2}\right) \varphi(s), \qquad \sigma > \alpha,$$

$$\chi(s) = \pi^{-\frac{(\delta - s)}{2}} \Gamma\left(\frac{\delta - s}{2}\right) \psi(\delta - s), \qquad \sigma < \beta.$$

Dans un travail récent [1] S. Bochner et Chandrasekharan ont indiqué des conditions portant sur les a_n, b_n, λ_n, μ_n pour que l'équation (1) admette au plus k solutions linéairement indépendantes.

Nous allons indiquer des propriétés auxquelles doivent nécessairement satisfaire les suites $\{\lambda_n\}$, $\{\mu_n\}$ pour que (1) ait lieu.

Posons

$$D^\mu = \overline{\lim} \frac{n}{\mu_n}, \qquad h_\mu = \underline{\lim} (\mu_{n+1} - \mu_n), \qquad N_\lambda(x) = \sum_{\lambda_n < x} 1.$$

THÉORÈME. — *Supposons l'équation fonctionnelle* (1) *satisfaite avec* $\delta = 1$ *ou* $\delta = 3$, *et supposons que* $h_\mu > 0$.

Pour tout couple $0 < a < b$ *avec* $b - a > (D^\mu + h_\mu^{-1})$ *on a* $N_\lambda(b) - N_\lambda(a) > 0$, *et tout* λ_n *est une combinaison linéaire, avec des coefficients entiers, des termes de* $\{\lambda_n\}$ *situés dans l'intervalle* $[a, b]$:

$$\lambda_n = p_0^{(n)} \lambda_q + p_1^{(n)} \lambda_{q+1} + \ldots + p_r^{(n)} \lambda_{q+r}, \tag{2}$$

où les $p_k^{(n)}$ *sont entiers, et où* $q = N_\lambda(a) + 1$, $q + r = N_\lambda(b + 0)$.

Pour tout a *avec* $2a > (D^\mu + h_\mu^{-})$, *on a* $N_\lambda(a) > 0$, *et tout* λ_n *est une combinaison linéaire, avec des coefficients entiers, des* $N_\lambda(a)$ *premiers termes de* $\{\lambda_n\}$:

$$\lambda_n = q_1^{(n)} \lambda_1 + q_2^{(n)} \lambda_2 + \ldots + q_N^{(n)} \lambda_N \qquad [N = N_\lambda(a)]. \tag{3}$$

Le prolongement analytique $\Psi(s)$ *de la série* $\sum_1^\infty b_n e^{-2\pi\mu_n s}$ *qui converge pour* $\sigma > 0$, *est une fonction uniforme lorsqu'on exclut les points* $\pm i\lambda_n$ *et l'origine* (qui sont des pôles, l'origine pouvant être un point régulier) *et cette fonction est représentée pour* $\sigma < 0$ *par une série de la forme*

$$\sum_0^\infty c_n e^{2\pi\mu_{-n} s} \qquad (0 < \mu_{-n} \uparrow \infty).$$

La fonction $\Psi(s)$ est, par conséquent, pour tout $\sigma > 0$, une fonction « *quasi périodique* » de $\tau (s = \sigma + i\tau)$ (fonctions introduites par Bohl et Esclangon). Comme $D^\mu h_\mu \leqq 1$, on tire, en particulier, du théorème les conclusions suivantes :

1° *Si l'équation* (1) *est satisfaite, et si* $h_\mu \lambda_2 > 1$, *les* λ_n *sont de la forme* $\lambda_n = m_n \lambda_1$, *où les* m_n *sont des entiers positifs. On a donc aussi* $\lambda_1 \mu_1 \leqq 1$.

En posant $0 < \mu_1 < \ldots < \mu_p \leq \lambda_1^{-1}$, $\mu_{p+1} > \lambda_1^{-1}$ ($\lambda_1^{-1} = \mu_p$ si 0 est effectivement une singularité de Ψ) $\{\mu_n\}$ est formé par les expressions de la forme $\mu_q + m\lambda_1^{-1}$ ($\mu_0 = 0$, $q = 1, \ldots, p$, m entier quelconque).

2° *Si* 1° *a lieu, et si* $2\lambda_1 h_\mu > 1$, *on a* $\lambda_n = n\lambda_1$ (2° est satisfait si $\lambda_1 \mu_\mu = 1$).

3° *Si* 2° *a lieu, et si* $\mu_2 \lambda_1 > 0$, *on a* $\mu_n = p_n \mu_1$, p_n *entier positif.* $\lambda_1 \mu_1$ *est un nombre rationnel.*

4° *Si* 3° *a lieu et si* $2\mu_1\lambda_1 > 1$, *on a aussi* $\mu_n = n\mu_1$.

Ainsi, *voici un cas très particulier : si* $\lambda_1 = 1$, $\mu_n = n$, *on a* $\lambda_n = n$.

Pour démontrer le théorème il suffit d'appliquer un théorème de S. Agmon ([2]), modifié par l'emploi de l'inégalité de S. Mandelbrojt ([3]), portant sur les coefficients d'une série de Dirichlet, holomorphe dans une bande.

Dans leur travail cité, Bochner et Chandrasekharan ont établi la relation

$$c_\delta \Sigma a_n \frac{d^{2r}}{ds^{2r}} \left[\frac{s}{(s^2 + \lambda_n^2)^{\frac{\delta+1}{2}}} \right] - \mathrm{K}_r(s) = (2\pi)^{2r} \Sigma b_n \mu_n^{2r} e^{-2\pi\mu_n s}$$

où c_δ est une constante, où r est un entier positif, et où K_r n'admet à distance finie qu'une seule singularité, qui est à l'origine, et qui est logarithmique ou polaire. Posons

$$\Phi_r(s) = c_\delta (k!)^{-1} \int_0^s (s-z)^k \Sigma a_n \frac{d^{2r}}{dz^{2r}} \left[\frac{z}{(z^2 + \lambda_n^2)^{\frac{\delta+1}{2}}} \right] dz,$$

où $k = 2r + (\delta - 3)/2$. Lorsque $\delta = 1$ ou $\delta = 3$, on voit que $\Phi_r(s)$ admet les points $\pm i\lambda_n$ comme pôles simples. En employant alors un raisonnement d'Agmon (*voir* travail cité), on constate qu'il existe une fonction $g(s)$ possédant les propriétés suivantes : $g(s) = \Sigma c_n e^{-2\pi l_n s}$, $\sigma > 0$; $g(s) = \Sigma c'_n e^{2\pi l'_n s}$, $\sigma < 0$, $0 \leq l'_n \uparrow \infty$; $l_{n+1} - l_n \geq h_\mu$; $g(s)$ est uniforme; elle n'a pas d'autres singularités que les points $\pm i\lambda_n$ et l'origine, qui ne peuvent être que des pôles simples; les points $i\lambda_n$ avec $\lambda_n \in [a, b]$ sont des pôles simples de $g(s)$, qui ont les mêmes résidus que les pôles correspondants de $\Phi_r(s)$.

La fonction $\mathrm{F}(s)$ représentée par le prolongement analytique de la série $\Sigma d_n e^{-2\pi\nu_n s} = \Sigma b_n (2\pi\mu_n)^{(\delta-1)/2} e^{-2\pi\mu_n s} - \Sigma c_n e^{-2\pi l_n s}$ est alors holomorphe dans la bande $a \leq \tau \leq b$, et, on voit facilement, que, dans cette bande, $\mathrm{F}(s) = \mathrm{O}(|\sigma|^p)$ ($\sigma \to -\infty$, p constante). Comme $\overline{\lim}\, n/\nu_n \leq \mathrm{D}^\mu + h_\mu^{-1}$, l'inégalité de Mandelbrojt permet d'écrire pour tout σ_0, $s_0 = \sigma_0 + i\tau_0$, $\tau_0 = (a+b)/2$:

$$|d_n| \leq \mathrm{A}\Lambda_n^* \mathrm{M}(s_0, \mathrm{R})\, e^{2\pi\nu_n\sigma_0} (n \geq 1); \qquad \mathrm{R} = \frac{b-a}{2}$$

où A est une constante, $\{\Lambda_n^*\}$ étant la « suite associée » à la suite $\{2\pi\nu_n\}$ ($\Lambda_n^* < \infty$, en vertu de $\overline{\lim}\, n/\nu_n < \infty$), $\mathrm{M}(s_0, \mathrm{R})$ étant le maximum de $|\mathrm{F}(s)|$ sur le cercle $|s - s_0| = \mathrm{R}$. Comme $\mathrm{M}(s_0, \mathrm{R}) = \mathrm{O}(|\sigma_0|^p)$ ($\sigma_0 \to -\infty$), on voit immédiatement, en faisant tendre σ_0 vers $-\infty$ (n étant fixe) que $d_n = 0$ ($n \geq 1$).

Il en résulte que $F(s) = g(s) +$ constante. On obtiendra l'essentiel de l'énoncé en continuant le raisonnement employé par Agmon. Le passage du théorème à 2° se fait également en appliquant une nouvelle fois l'inégalité de Mandelbrojt.

(1) *Ann. Math.*, 63, n° 2, 1956, p. 336-360. Les auteurs nous font remarquer que, dans leur lemme 6.1, l'estimation de G_1 est analogue à celle de G, sans en être une conséquence.

(2) *Bulletin of the Research Council of Israel*, 3, n° 4, 1954, p. 385-389.

(3) *Séries adhérentes. Régularisation des suites. Applications.* Gauthier-Villars, Paris, 1952, *voir* théorème 3.7.I, p. 77, appliqué à une fonction $F(s)$ représentée par une série de Dirichlet admettant une abscisse de convergence absolue. On peut aussi appliquer directement le théorème 7.1.II, p. 253, à condition de modifier son énoncé de la manière suivante (la possibilité de cette modification est évidente) : au lieu de supposer que F est bornée dans B on suppose seulement que $F(s) = O(|\sigma|^p)$ $(\sigma \to -\infty)$ dans B.

TOPOLOGIE. — *Sur un problème de M. S. Stoïlow.*

Note de M. I. **Berstein**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On montre que toute transformation intérieure d'une surface orientable dans une surface non orientable peut être factorisée par le revêtement orientable à deux feuillets de la dernière. Si $\varphi : P \to P$ est intérieure, P étant le plan projectif réel, il existe un homéomorphisme $\tau : H \to P$ tel que $\varphi \circ \tau$ soit rationnelle.

Dans une Note publiée en 1953, R. J. Wille (1) a montré qu'il existe des transformations intérieures (c'est-à-dire continues, ouvertes et o-dimensionnelles) de toute surface topologique (orientable ou non) dans le plan projectif. D'où le problème suivant, posé par M. S. Stoïlow : si V est orientable et P est le plan projectif, peut-on factoriser toute $\varphi : V \to P$ intérieure, par la sphère S ? Nous montrons que la réponse est affirmative.

Théorème 1. — *Soient* V *et* W *deux surfaces topologiques, dont* V *est orientable et* W *ne l'est pas. Soit* $(\tilde{W}, g)$ *le revêtement orientable* (2) *à deux feuillets de* W. *Alors pour toute* $\varphi : V \to W$ *intérieure, il existe* $\psi : V \to \tilde{W}$, *telle que* $\varphi = g \circ \psi$.

Pour tout revêtement $(\tilde{V}, f)$ de V, désignons par $G(\tilde{V}, f)$ le groupe des homéomorphismes ξ de $\tilde{V}$ sur $\tilde{V}$, tels que $f \circ \xi = f$. Si $\tilde{V}$ est simplement connexe, $G(\tilde{V}, f)$ est isomorphe à $\pi_1(V)$; $\varphi : V \to W$ étant continue et $(\tilde{W}, g)$ un revêtement de W, il existe alors $\tilde{\varphi} : \tilde{V} \to \tilde{W}$ telle que $\varphi \circ f = g \circ \tilde{\varphi}$. L'homéomorphisme $\Phi : G(\tilde{V}, f) \to G(\tilde{W}, g)$ induit (3) par φ, fait correspondre à tout $\xi \in G(\tilde{V}, f)$ l'unique $\eta \in G(\tilde{W}, g)$, tel que $\tilde{\varphi} \circ \xi = \eta \circ \tilde{\varphi}$. On peut factoriser φ par $(\tilde{W}, g)$, c'est-à-dire qu'on peut trouver un $\psi : V \to \tilde{W}$ avec $\varphi = g \circ \psi$, si et seulement si Φ est trivial, c'est-à-dire $\tilde{\varphi} \circ \xi = \tilde{\varphi}$ pour chaque ξ; on prend alors $\psi = g^{-1} \circ \varphi$.

Sous les hypothèses du théorème, V peut être triangulée de façon que φ soit

topologique dans chaque réunion de deux triangles voisins ([4]). Si $(\tilde{V}, f)$ est le revêtement universel (simplement connexe) de V, cette triangulation (Δ) de V peut être relevée sur $\tilde{V}$. $\tilde{\varphi}$ est évidemment aussi intérieure et la triangulation obtenue $(\tilde{\Delta})$ de $\tilde{V}$ jouit par rapport à $\tilde{\varphi}$ des mêmes propriétés que (Δ) par rapport à φ. Si $\tilde{T}_1, \tilde{T}_2 \in (\tilde{\Delta})$ sont deux triangles voisins qui ont la même orientation, leurs images par $\tilde{\varphi}$ ont aussi la même orientation car $\tilde{\varphi}$ est topologique dans $\tilde{T}_1 \cup \tilde{T}_2$. En raisonnant de proche en proche, on voit que cette affirmation reste vraie, même si $\tilde{T}_1$ et $\tilde{T}_2$ ne sont pas voisins. D'autre part, les triangles $\tilde{T}$ et $\xi(\tilde{T})$ ont même image par f qui est intérieure (même localement topologique); le même raisonnement comme ci-dessus montre que leur orientation doit être la même.

$(\tilde{W}, g)$ est un revêtement à deux feuillets de W et $\tilde{W}$ est orientable. Un tel revêtement existe toujours pour chaque W non orientable : on l'obtient par exemple en prenant deux fois chaque triangle d'une triangulation de W : une fois avec l'orientation positive et l'autre — avec l'orientation négative. Il en résulte que $G(\tilde{W}, g) \approx Z_2$ (cyclique d'ordre 2) et que $\eta \in G(\tilde{W}, g)$ $(\eta \neq e)$ change l'orientation.

Supposons Φ non trivial; il existe alors $\xi \in G(\tilde{V}, f)$ tel que $\tilde{\varphi} \circ \xi = \eta \circ \tilde{\varphi}$. Soit $\tilde{T} \in (\tilde{\Delta})$. Alors les paires $\tilde{T}$ et $\xi(\tilde{T})$, donc aussi $\tilde{\varphi}(\tilde{T})$ et $\tilde{\varphi}(\xi(\tilde{T}))$, sont orientées de façon cohérente. D'autre part, $\tilde{\varphi}(\tilde{T})$ et $\eta(\tilde{\varphi}(\tilde{T}))$ ont une orientation différente ce qui est absurde car $\eta(\tilde{\varphi}(\tilde{T})) = \tilde{\varphi}(\xi(\tilde{T}))$. Cela montre que Φ est trivial : $\tilde{\varphi} \circ \xi = \tilde{\varphi}$ pour tout $\xi \in G(\tilde{V}, f)$.

2. Le théorème suivant se rattache aussi à certaines questions de M. S. Stoïlow, concernant la structure « analytique » des transformations intérieures dans le plan projectif :

THÉORÈME 2. — *Soient* P_1, P_2 *des plans projectifs, obtenus en identifiant respectivement les points* z *et* $-1/\bar{z}$, w *et* $-1/\bar{w}$ *des sphères* $S_1 \equiv (z)$, $S_2 \equiv (w)$. *Il existe alors un homéomorphisme* $\tau : P_1 \to P_1$, *tel que* $\psi = \varphi \circ \tau$ *s'obtienne par les identifications mentionnées à partir d'une fonction rationnelle* $w = R(z)$, *avec* $R(-1/z) = -1/\overline{R(z)}$.

Soient (S_1, f) et (S_2, g) les revêtements (universels) de P_1 et P_2. Définissons $\alpha : S_1 \to S_1$ par $\alpha(z) = -(1/\bar{z})$; $\beta : S_2 \to S_2$, $\beta(w) = -(1/\bar{w})$. On a, $f \circ \alpha = f$; $g \circ \beta = g$. Soit enfin $\tilde{\varphi} : S_1 \to S_2$ le « relèvement » de φ, c'est-à-dire $\varphi \circ f = g \circ \tilde{\varphi}$. On a nécessairement $\tilde{\varphi} \circ \alpha = \beta \circ \tilde{\varphi}$, car si $\tilde{\varphi} \circ \alpha = \tilde{\varphi}$, $\tilde{\varphi} \circ f^{-1}$ serait une transformation intérieure de P_1 (non orientable) dans S_2 (orientable) ce qui est impossible ([4]). Le fait que $\tilde{\varphi}$ est intérieure, implique, selon les résultats bien connus de Stoïlow ([4]) l'existence d'un homéomorphisme $\sigma : S_1 \to S_1$ tel que $F = \tilde{\varphi} \circ \sigma^{-1}$ soit analytique et donc rationnelle. $\gamma = \sigma \circ \alpha \circ \sigma^{-1}$ est un homéomorphisme de S_1 (qui change l'orientation en même temps que α). On a

$F\circ\gamma=\tilde{\varphi}\circ\alpha\circ\sigma^{-1}=\beta\circ\tilde{\varphi}\circ\sigma^{-1}=\beta\circ F$. De l'égalité $\gamma=F^{-1}\circ\beta\circ F$, il résulte que $\bar{\gamma}$ [5] est conforme, c'est-à-dire

$$\gamma(z)=\frac{a\bar{z}+b}{c\bar{z}+d}\qquad (z\in S_1),$$

γ est involutive et sans point fixe. Il existe $z_0\in S_1$ tel que $\gamma(z_0)=\bar{z}_0$ et $\gamma(\bar{z}_0)=z_0$. On peut donc écrire

$$\frac{\gamma(z)-\bar{z}_0}{\gamma(z)-z_0}=k\,\frac{z-\bar{z}_0}{\bar{z}-z_0}$$

et l'on déduit aisément que $k=-1$. Soit $\lambda : S_1\to S_1$ définie par

$$\frac{\lambda(z)-\bar{z}_0}{\lambda(z)-z_0}=\frac{z+i}{z-i}.$$

On a $\gamma=\lambda\circ\alpha\circ\lambda^{-1}$. Posons

$$\tau=f\circ\sigma^{-1}\circ\lambda\circ f^{-1},$$

τ est univoque car de $f(z_1)=f(z_2)=x$ il résulte $z_2=\alpha(z_1)$ et l'on a

$$f\circ\sigma^{-1}\circ\lambda\circ\alpha=f\circ\sigma^{-1}\circ\gamma\circ\lambda=f\circ\alpha\circ\sigma^{-1}\circ\lambda=f\circ\sigma^{-1}\circ\lambda.$$

La biunivocité de τ se déduit de la même façon, car $\tau^{-1}=f\circ\lambda^{-1}\circ\sigma\circ f$ aussi est univoque.

Posons $\psi=\varphi\circ\tau$ et $R=F\circ\lambda$. $R(z)$ est évidemment une fonction rationnelle. On a

$$R\circ\alpha=F\circ\lambda\circ\alpha=F\circ\gamma\circ\lambda=\tilde{\varphi}\circ\sigma^{-1}\circ\gamma\circ\lambda=\tilde{\varphi}\circ\alpha\circ\sigma^{-1}\circ\lambda=\beta\circ\tilde{\varphi}\circ\sigma^{-1}\circ\lambda=\beta\circ R,$$

c'est-à-dire

$$R\left(-\frac{1}{\bar{z}}\right)=-\frac{1}{\overline{R(z)}}.$$

La transformation $\psi=\varphi\circ\tau$ s'obtient de R en identifiant les points z et $\alpha(z)$ de S_1 et w et $\beta(w)$ de S_2 ($\psi=g\circ R\circ f^{-1}$). En effet

$$g\circ R\circ f^{-1}=g\circ\tilde{\varphi}\circ\sigma^{-1}\circ\lambda\circ f^{-1}=\varphi\circ f\circ\sigma^{-1}\circ\lambda\circ f^{-1}=\varphi\circ\tau.$$

Remarque. — Si nous considérons les plans projectifs P_1 et P_2 avec leurs réalisations habituelles à coordonnées homogènes, il en résulte un théorème analogue, en entendant par transformation rationnelle, une transformation moyennant des fonctions rationnelles. En effet, le passage de la première réalisation à la seconde revient à faire correspondre au point de coordonnées complexes $(z, -1/\bar{z})$, le point de coordonnées homogènes

$$\rho x_1=x,\qquad \rho x_2=y,\qquad \rho x_3=1-x^2-y^2,\qquad \text{où}\qquad z=x+iy.$$

(1) *Indagationes Mathematicae*, 15, 1953, p. 63.

(2) C. Chevalley, *Theory of Lie groups*, 1, 1946. $(\tilde{W}, g)$ est orientable si W l'est.

(3) Par exemple T. Ganea, *Fund. Math.*, 37, 1951.

(4) S. Stoïlow, *Leçons sur les principes topologiques de la théorie des fonctions analytiques*, Paris, Gauthier-Villars, 1938.

(5) Notation : $\bar{\gamma}(z)=\gamma(\bar{z})$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Remarques sur quelques propriétés de fonctions aléatoires stationnaires intervenant dans des problèmes de changement de fréquence*. Note de MM. **André Blanc-Lapierre**, **Pierre Dumontet** et **Michel Savelli**, présentée par M. Georges Darmois.

On donne, sous certaines hypothèses, des conditions suffisantes pour que, $X(t)$ étant totalement stationnaire d'ordre K, il en soit de même de $X(t)\,e^{2\pi i\nu_0 t}$ ou de certaines composantes prélevées dans le spectre de $X(t)\cos 2\pi\nu_0 t$.

1. Nous rassemblons ici divers résultats sur la conservation du caractère stationnaire des fonctions aléatoires dans des opérations de « changement de fréquence ». Ils complètent des propriétés connues de la théorie des fonctions aléatoires. De plus, ils explicitent, sous une forme mathématique précise et en les étendant, certains résultats intuitifs souvent implicitement admis dans la solution de divers problèmes de changement de fréquence.

2. Soit $X(t)$ une fonction aléatoire totalement stationnaire de tous ordres de la classe $\Phi(\infty)$ (*voir* F. A., p. 365 et 416) ([1]). Soit

$$X(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i\nu t}\,dx(\nu), \tag{1}$$

sa représentation harmonique et Γ l'ensemble des fréquences ν qui interviennent effectivement dans (1), c'est-à-dire telles que

$$E\{\,|\,dx(\nu)\,|^2\,\}\neq 0 \qquad \text{(E, espérance mathématique).}$$

Nos résultats concernent

$$Y(t)=e^{2\pi i\nu_0 t}X(t), \tag{2}$$

ou

$$Z(t)=2X(t)\cos 2\pi\nu_0 t \tag{3}$$

(ν_0, valeur réelle certaine).

3. On sait que (F. A., p. 424), pour que $Y(t)$ soit totalement stationnaire d'ordre K, il faut et il suffit que, L étant un entier quelconque inférieur ou égal à K, et les $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_L$ étant arbitraires, l'élément différentiel

$$E\{\,dx_{\varepsilon_1}(\nu_1)\ldots dx_{\varepsilon_L}(\nu_L)\,\} \tag{4}$$

(où a_ε vaut a si $\varepsilon=+1$ et $a^\star$ si $\varepsilon=-1$) soit identiquement nul si

$$\varepsilon_1\nu_1+\ldots+\varepsilon_L\nu_L+(\varepsilon_1+\ldots+\varepsilon_L)\nu_0\neq 0. \tag{5}$$

Compte tenu du caractère stationnaire de $X(t)$, on peut énoncer la condition *suffisante* suivante :

Si, pour L *quelconque* ($L\leq K$), *pour des* $\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_L$ *arbitraires et pour des*

fréquences quelconques de Γ, $\nu_1, \ldots, \nu_L$, *la nullité de* $\sum_1^L \varepsilon_j \nu_j$ *entraîne celle de* $\sum_1^L \varepsilon_j$, *on peut affirmer que* $Y(t)$ *est totalement stationnaire d'ordre* K.

Si, (cas fréquent dans des problèmes concrets) Γ est limité à une bande n'englobant pas l'origine c'est-à-dire si Γ se réduit à $(\Omega - \Delta\Omega < \nu < \Omega + \Delta\Omega)$ ou à $(-\Omega - \Delta\Omega < \nu < -\Omega + \Delta\Omega)$ avec $\Omega > 0$, $\Delta\Omega > 0$, et $\Delta\Omega < \Omega$, la condition précédente est sûrement remplie si $K\Delta\Omega < \Omega$.

Cas où $X(t)$ *est une fonction aléatoire stationnaire Laplacienne.* — Pour que $Y(t)$ soit totalement stationnaire de tous ordres, il faut et il suffit :

— que, si on pose $dx(0) = \alpha + i\beta$, α et β soient deux variables aléatoires gaussiennes indépendantes et de même loi;

— et que, de plus, pour tout $\mu > 0$ tel qu'aucun des accroissement $dx(\mu)$ et $dx(-\mu)$ ne soit nul, ces accroissements soient indépendants.

4. Posons

(6) $$\underset{\rightarrow}{X}(t) = e^{2\pi i \nu_0 t} X(t) \qquad \text{et} \qquad \underset{\leftarrow}{X}(t) = e^{-2\pi i \nu_0 t} X(t)$$

1° *Si, comme plus haut,* Γ *se réduit à* $(\Omega - \Delta\Omega < \nu < \Omega + \Delta\Omega)$ *ou à* $(-\Omega - \Delta\Omega < \nu < -\Omega + \Delta\Omega)$ *(avec,* $\Delta\Omega < \Omega$*), et si, de plus, on a* $K\Delta\Omega < \Omega$, $\underset{\rightarrow}{X}(t)$ et $\underset{\leftarrow}{X}(t)$ *sont, chacune, totalement stationnaires d'ordre* K *mais ne le sont pas dans leur ensemble.*

2° Si Γ est défini par $(\Omega - \Delta\Omega < |\nu| < \Omega + \Delta\Omega)$, nous poserons

$$X(t) = X_+(t) + X_-(t)$$

séparant ainsi dans $X(t)$ les contributions des fréquences positives de celles des fréquences négatives et, par analogie avec (6), nous introduirons

$$\underset{\rightarrow}{X_+},\ \underset{\rightarrow}{X_-},\ \underset{\leftarrow}{X_+},\ \underset{\leftarrow}{X_-}.$$

Si l'on a $K\Delta\Omega < \Omega$, chacun des groupes $(\underset{\rightarrow}{X_+}, \underset{\leftarrow}{X_-})$ et $(\underset{\leftarrow}{X_+}, \underset{\rightarrow}{X_-})$ est constitué de deux fonctions aléatoires totalement stationnaires d'ordre K dans leur ensemble, mais, naturellement, les quatre fonctions ne sont pas totalement stationnaires d'ordre K dans leur ensemble.

Conséquence. — Sous les mêmes conditions, $\underset{\leftarrow}{X_+} + \underset{\rightarrow}{X_-}$ est totalement stationnaire d'ordre K; il en est de même de $\underset{\rightarrow}{X_+} + \underset{\leftarrow}{X_-}$.

Remarques. — 1° Un cas particulier important en pratique est celui où $\Omega = \nu_0$; les spectres de $\underset{\leftarrow}{X_+}$ et de $\underset{\rightarrow}{X_-}$ recouvrent alors l'un et l'autre la bande « basse fréquence » de $Z(t)$.

2° Si $X(t)$ est laplacien, on peut, aussi bien pour IV (1°) que pour IV (2°), supprimer la condition $K\Delta\Omega < \Omega$.

(1) La référence F. A. désigne l'Ouvrage : A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Transformations isométriques en Mécanique analytique et en Mécanique ondulatoire.* Note de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les transformations isométriques de l'espace de configuration laissant invariantes la fonction potentiel donnent lieu à des intégrales premières en Mécanique classique et en Mécanique ondulatoire.

Soit un système mécanique dont les liaisons et la fonction potentiel sont indépendantes du temps

$$ds^2 = \sum_{ik} a_{ik}\, dq_i\, dq_k \qquad (i,\ k = 1,\ 2,\ \ldots,\ n).$$

Si l'on suppose l'existence d'une intégrale première du premier ordre en Mécanique classique, le crochet de Poisson

$$\sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0$$

avec

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ik} g_{ik} p_i p_k + U, \qquad F = \sum Q_i p_i$$

nous fournit les relations suivantes

$$\sum_r Q_r \frac{\partial g_{ik}}{\partial q_r} - g_{rk} \frac{\partial Q_i}{\partial q_r} - g_{ri} \frac{\partial Q_k}{\partial q_r} = 0, \tag{1}$$

au nombre de $n(n+1)/2$ et

$$\sum Q_i \frac{\partial U}{\partial q_i} = 0. \tag{2}$$

Moyennant ces conditions l'opérateur $A \equiv -(h/2\pi i) \sum_i Q_i . \partial/\partial q_i$ commute avec l'hamiltonien quantique, A est intégrale première en Mécanique ondulatoire.

Considérons maintenant la transformation (un groupe) $q_{i0} q_i$ définie par le système d'équations différentielles

$$q'_i = \frac{dq_i}{dt} = Q_i(q_k), \qquad q_{i0} = q_i(0). \tag{3}$$

Le groupe prolongé est donné par $y_i = dq'_i/dt$ satisfaisant à

$$\frac{dy_i}{dt} = \sum \frac{\partial Q_i}{\partial q_j} y_j = P_i(q_k, y_k). \tag{4}$$

Prenons maintenant pour fonctions définissant le groupe prolongé non plus

les y_i mais les p_i définies comme les moments de Poisson par

(5) $$p_i = \sum_k a_{ik} y_k, \qquad y_j = \sum g_{jk} p_k.$$

Les équations du groupe prolongé sont alors

(6) $$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{jkl} \frac{\partial a_{ij}}{dq_k} Q_k g_{jl} p_l + a_{ij} \frac{\partial Q_j}{\partial q_k} g_{kl} p_l = R_i.$$

La condition pour que la transformation soit isométrique c'est-à-dire telle que le ds^2 soit invariant dans la transformation est

(7) $$\sum_i Q_i \frac{\partial T}{\partial q_i} + R_i \frac{\partial T}{\partial p_i} = 0, \qquad 2T = \sum_{ik} g_{ik} p_i p_k,$$

ceci ayant lieu quelque soit les p_i nous obtenons les équations de Killing rapportées aux g_{ik}.

On a les $n(n+1)/2$ relations

(8) $$\sum_r Q_r \frac{\partial g_{ik}}{\partial q_r} + \sum_{lmr} \frac{\partial a_{lm}}{\partial q_r} Q_r g_{mi} g_{lk} + a_{lm} \frac{\partial Q_m}{\partial q_r} g_{ri} g_{lk} + a_{lm} \frac{\partial Q_m}{\partial q_r} g_{rk} g_{li} = 0,$$

compte tenu du fait que

$$\sum_l a_{lm} g_{lk} = \delta_{mk}, \qquad \sum_l \frac{\partial a_{lm}}{\partial q_r} g_{lk} + a_{lm} \frac{\partial g_{lk}}{\partial q_r} = 0,$$

on vérifie que les équations de Killing sont identiques aux $n(n+1)/2$ équations de définition des intégrales du premier ordre.

Les fonctions Q_i définissent donc dans l'espace de configuration riemannien les transformations isométriques, compte tenu de (2) nous pouvons énoncer :

THÉORÈME. — *Toute transformation isométrique ou déplacement de l'espace de configuration laissant invariante le potentiel fournit pour un système mécanique indépendant du temps une intégrale première du premier ordre valable en Mécanique classique et en Mécanique ondulatoire.*

Réciproquement si $-(h/2\pi i)\sum_i Q_i . \partial/\partial q_i$ est intégrale première en Mécanique ondulatoire, les trajectoires définies par les équations $dq_i/dt = Q_i$ définissent des *déplacements* de l'espace de configuration. Notons qu'en vertu de (1) on a

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial q_i}(Q_i \sqrt{g}) = 0,$$

(g déterminant des a_{ik}) et que pour une fonction propre, ψ la condition $-(h/2\pi i)\sum Q_i . \partial\psi/\partial q_i = \alpha\psi$ donne $\sum_i Q_i(\partial a/\partial q_i) = 0$ soit :

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial q_i}(Q_i \sqrt{g a^2}) = 0,$$

condition que l'on imposerait à la probabilité a^2 considérée comme *liée* à un fait géométrique de l'espace de configuration invariant dans le déplacement défini par les équations (3), compte tenu qu'ici l'élément différentiel $d\tau = \sqrt{g}\, dq_1, dq_2, \ldots, dq_n$.

ÉLASTICITÉ. — *Sur les corps viscoélastiques à comportement linéaire.* Note (*) de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une précédente communication ([1]), nous avons montré que l'étude des corps viscoélastiques à comportement linéaire nécessite l'introduction de deux fonctions du temps $\lambda(t)$, $\mu(t)$ qui remplacent les coefficients d'élasticité, et que les problèmes dans lesquels n'interviennent pas les forces d'inertie se ramènent par la transformation de Laplace à des problèmes d'Élasticité statique. Nous présentons maintenant quelques résultats relatifs aux vibrations des corps précédents.

1. *Propagation des ondes de discontinuité.* — Les relations entre les contraintes t_{ij} et les déformations e_{ij} peuvent s'écrire

$$(1)\quad t_{ij} = \lambda(0)\,\theta(t)\,\delta_{ij} + 2\mu(0)\,e_{ij}(t) + \int_{-\infty}^{t} [\lambda'(t-\tau)\,\theta(\tau)\,\delta_{ij} + 2\mu'(t-\tau)\,e_{ij}(\tau)]\,d\tau,$$

où

$$\theta = \sum_i e_{ii}, \qquad \delta_{ij} = \text{tenseur unité}.$$

Si les déformations sont discontinues pour $t = t_1$ (onde de choc), il en est de même des contraintes et les discontinuités $[t_{ij}]$, $[e_{ij}]$ sont liées par les relations

$$[t_{ij}] = \lambda(0)[\theta]\,\delta_{ij} + 2\mu(0)[e_{ij}].$$

Les mêmes relations valent pour les dérivées par rapport à t de t_{ij}, e_{ij} dans le cas d'une onde ordinaire. On en déduit que les ondes de discontinuité se propagent comme dans un milieu élastique de coefficients $\lambda(0)$, $\mu(0)$ (modules instantanés).

2. *Vibrations forcées sinusoïdales.* — Si les forces ou déplacements imposés sont fonctions sinusoïdales de t, il s'établit, après disparition d'un effet transitoire, un régime oscillatoire dans lequel à toute grandeur $g(M, t)$ fonction de la position M et du temps t on peut associer une grandeur complexe $\mathbf{g}(M)$ telle que

$$g = \mathcal{R}(\mathbf{g}\, e^{i\omega t}) \qquad (\mathcal{R},\ \text{partie réelle}).$$

Les contraintes et déformations complexes sont liées par les relations :

$$\mathbf{t}_{ij} = \lambda^+(i\omega)\,\theta\,\delta_{ij} + 2\mu^+(i\omega)\,\mathbf{e}_{ij}$$

où $\lambda^+(p)$, $\mu^+(p)$ sont les transformées de Carson de $\lambda(t)$, $\mu(t)$. Les déplacements V (composantes u_i) satisfont aux équations indéfinies :

$$(2) \qquad [\lambda^+(i\omega)+\mu^+(i\omega)]\frac{\partial \vartheta}{\partial x_i}+\mu^+(i\omega)\,\Delta \mathbf{u}_i+\rho\omega^2\mathbf{u}_i=0 \qquad (\Delta, \text{ laplacien}).$$

On est donc ramené à un problème de vibrations forcées pour un corps élastique.

a. Dans un corps d'étendue finie, on obtient des *vibrations stationnaires*. Le travail dissipé par période peut être calculé au moyen des formules

$$\mathcal{T}=\pi\mathcal{I}(\Sigma\mathbf{F}.\underline{\mathbf{V}})=\pi\mathcal{I}\int_v \Sigma\mathbf{t}_{ij}\underline{\mathbf{e}}_{ij}\,dv,$$

où $\mathcal{I}$ désigne la partie imaginaire, **V** le déplacement du point d'application d'une force **F**, $\underline{\mathbf{V}}$ la quantité imaginaire conjuguée, dv l'élément de volume.

Pour une amplitude de force donnée, $\mathcal{T}$ présente des maxima pour les pulsations ω correspondant, soit à la résonance, soit aux maxima du spectre de fluage pour le chargement envisagé.

b. Dans un corps d'étendue infinie, on a propagation d'*ondes sinusoïdales*. Pour des ondes planes perpendiculaires à Ox, longitudinales :

$$u_1=\mathrm{A}\,e^{i(\omega t-ax)}, \qquad u_2=0, \qquad u_3=0,$$

on a, d'après (2) :

$$\left[\overset{+}{\lambda}(i\omega)+2\overset{+}{\mu}(i\omega)\right]a^2=\rho\omega^2,$$

d'où

$$u_1=\mathrm{A}\,e^{-\alpha x}e^{i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)},$$

en posant

$$\alpha=\omega\sqrt{\frac{\rho}{\left|\overset{+}{\lambda}+2\overset{+}{\mu}\right|}}\sin\frac{\theta}{2}, \qquad c=\frac{1}{\cos\frac{\theta}{2}}\sqrt{\frac{\left|\overset{+}{\lambda}+2\overset{+}{\mu}\right|}{\rho}}, \qquad \theta=\arg{}^{t}\left(\overset{+}{\lambda}+2\overset{+}{\mu}\right).$$

Les ondes s'amortissent en se propageant et leur célérité est fonction de leur pulsation. Résultats analogues pour les ondes transversales, $\overset{+}{\lambda}+2\overset{+}{\mu}$ étant remplacé par $\overset{+}{\mu}$, et pour les ondes longitudinales dans une tige $\overset{+}{\lambda}+2\overset{+}{\mu}$ étant remplacé par $\overset{+}{\mathrm{E}}(i\omega)$ module d'Young complexe.

3. *Vibrations naturelles.* — Par application de la transformation de Carson, les équations des petits mouvements prennent la forme

$$(3) \qquad \left[\overset{+}{\lambda}(p)+\overset{+}{\mu}(p)\right]\operatorname{grad}\operatorname{div}\overset{+}{\mathrm{V}}+\overset{+}{\mu}(p)\,\Delta\overset{+}{\mathrm{V}}-\rho p^2\left(\overset{+}{\mathrm{V}}-\mathrm{V}_0-\frac{\mathrm{V}'_0}{p}\right)=0,$$

$\mathrm{V}(\mathrm{M}, t)$ désigne le vecteur déplacement au point M et à l'instant t, $\mathrm{V}_0=\mathrm{V}(\mathrm{M}, 0)$ $\mathrm{V}'_0=(\partial\mathrm{V}/\partial t)(\mathrm{M}, 0)$, $\overset{+}{\mathrm{V}}(\mathrm{M}, p)$ désigne le transformé de $\mathrm{V}(\mathrm{M}, t)$.

Soit $V = f(M, \overset{+}{\lambda}/\overset{+}{\mu}) \cos \omega t$ une vibration principale pour le corps supposé élastique avec les coefficients $\overset{+}{\lambda}$, $\overset{+}{\mu}$. On a

$$(\overset{+}{\lambda} + \overset{+}{\mu}) \text{ grad div} f + \overset{+}{\mu}\, \Delta f = -\rho\omega^2 f = -k^2 \overset{+}{\mu} f. \tag{4}$$

La fonction f et la constante k^2 ne dépendent que de la géométrie du corps et du rapport $\overset{+}{\lambda}/\overset{+}{\mu}$. On sait qu'il existe une suite discrète de valeurs de k^2.

Si le rapport $\lambda(t)/\mu(t)$ est indépendant de t, l'équation (3) admet des solutions de la forme

$$\overset{+}{V} = f(M)\overset{+}{g}(p) \quad \subset \quad V = f(M) g(t), \tag{5}$$

car en substituant (5) dans (3), on obtient, compte tenu de (4) :

$$\overset{+}{g}(p)\left[p^2 + \frac{k^2}{\rho}\overset{+}{\mu}(p)\right] = p^2 g(0) + p g'(0),$$

(5) représente une vibration naturelle du corps viscoélastique. Lorsque $\overset{+}{\mu}(p)$ est une fraction rationnelle de p, $g(t)$ est une somme de termes de la forme $A e^{-\alpha t}$ ou $A e^{-\alpha t} \cos(\beta t + \varphi)$. La distribution spatiale de ces vibrations (fonction f) est la même que pour un corps élastique.

Ces résultats sont valables sans aucune hypothèse sur le rapport λ/μ dans les problèmes de vibrations où n'intervient qu'un seul coefficient d'élasticité (vibrations des tiges et des plaques), $\overset{+}{\mu}$ étant remplacé par le coefficient approprié.

(*) Séance du 28 mai 1956.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1910.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Algèbre multilinéaire et quantification du champ de Dirac.* Note (*) de M. **Daniel Kastler**, présentée par M. Louis de Broglie.

La quantification du champ de Dirac est présentée de façon covariante comme algèbre de Grassmann sur un espace de Hilbert. Entre autres avantages cette méthode permet la construction explicite de la fonctionnelle d'état du champ, et donne à l'opérateur de champ une forme simple et compacte se prêtant à une discussion mathématique.

Reprenant les notations d'une précédente Note (1) relative à l'espace de Minkowski M, nous désignons par S l'espace des spineurs sur M, par $\mathfrak{S}$ son dual et par $(L)_S$ l'opérateur linéaire sur S induit par la rotation de Lorentz L dans M.

On a

$$(LM)_S = \pm (L)_S (M)_S$$

et

$$\Gamma(L\overline{x}) = (L)_S \Gamma(\overline{x}) (L)_S^{-1} \qquad (\overline{x} \in M),$$

les $\Gamma(\bar{x})$ étant les opérateurs linéaires sur S qui correspondent aux éléments générateurs de l'algèbre de Clifford sur M dans sa représentation irréductible dans S.

Les $\Gamma(\bar{x})$ sont linéaires en $x \in$ M et tels que

$$(\Gamma(\bar{x}), \Gamma(\bar{y}))_+ = (\bar{x}, \bar{y}) \qquad (\bar{x}, \bar{y} \in \mathrm{M}).$$

Les rotations de Lorentz L respectant le sens du temps laissent invariantes une connexion linéaire antisymétrique G et une connexion antilinéaire symétrique β entre S et $\mathcal{S}$: $(\mathrm{L})'_s$ étant le transposé dans $\mathcal{S}$ de $(\mathrm{L})_s$, G et β appliquent S sur $\mathcal{S}$ de façon que $(\mathrm{L})'_s \mathrm{G}(\mathrm{L})_s = \mathrm{G}$ et $(\mathrm{L})'_s \beta(\mathrm{L}) = \rho_\mathrm{L} \beta$, ($\rho_\mathrm{L}$ signature temporelle de L) ce qui correspond à l'invariance des formes bilinéaires $\mathrm{G}u(v) = -\mathrm{G}v(u)$ et $\beta u(v) = \{\beta v(u)\}^*$. Les $\Gamma(x)$ sont d'autre part tels que

$$\Gamma'(\bar{x}) = -\mathrm{G}\Gamma(x)\mathrm{G}^{-1} = -\beta\Gamma(\bar{x})\beta^{-1}.$$

Nous poserons

$$\bar{\psi} = \beta\psi, \qquad \psi \in \mathrm{L}, \ \bar{\psi} \in \mathcal{S} \qquad \text{et} \qquad \beta\psi(\varphi) = \bar{\psi}\varphi = (\psi, \varphi).$$

Par rapport au produit (ψ, φ) les $(\mathrm{L})_s$ et les $\Gamma(x)$ sont respectivement unitaires et antihermitiques.

$\mathrm{C} = \mathrm{G}\beta$ (conjugaison de charge) est une application antilinéaire de S sur lui-même qui commute avec les transformations de Lorentz respectant le sens du temps : $(\mathrm{L})_s \mathrm{C}(\mathrm{L})_s = \rho_\mathrm{L} \mathrm{C}$.

$\Lambda^\pm(\bar{k}) = [(\Gamma(\bar{k}) \pm i\mu)/2i\mu]$, $k \in$ M, est un projecteur orthogonal :

$$\Lambda^{\pm 2} = \Lambda^\pm \qquad \text{et} \qquad (\Lambda^\pm\psi, \varphi) = (\psi, \Lambda^\pm\varphi).$$

Fonctions d'onde d'une seule particule. — Les spineurs $\psi(\xi)$ solutions à énergie positive de l'équation de Dirac

$$\left[\Gamma(\bar{\varepsilon}^\alpha)\frac{\partial}{\partial\xi^\alpha} + \mu\right]\psi(\xi) = 0,$$

de la forme

$$\psi(\xi) = \frac{1}{(2\pi)^3}\iiint_{\mathrm{C}_\mu^+} \psi_{\mathcal{F}}(\bar{k})\, e^{i(\bar{k}, \bar{\xi})}\frac{dk^1\, dk^2\, dk^3}{k^0}, \qquad \psi_{\mathcal{F}}(k) = \Lambda^+(\bar{k})\, u(\bar{k}) \in \mathrm{S},$$

(l'intégrale est prise sur la nappe positive C_μ^+ de l'hyperboloïde de masse) forment un espace vectoriel, qui complété par rapport au produit scalaire hermitien

$$(\psi(\xi) \,|\, \psi'(\xi)) = \iiint_{\mathrm{C}_\mu^+} (\psi_{\mathcal{F}}(\bar{k}), \psi'_{\mathcal{F}}(\bar{k}))\frac{dk^1\, dk^2\, dk^3}{k^0}, \qquad (\psi_{\mathcal{F}}(\bar{k}) \,|\, \psi'_{\mathcal{F}}(\bar{k})) \geqq 0$$

fournit un espace de Hilbert D_μ. L'espace H des fonctions d'onde d'une seule particule sera alors la somme directe $\mathrm{H} = \mathrm{H}^{el} + \mathrm{H}^{pos}$ de deux espaces isomorphes à D_μ et correspondant respectivement aux électrons et aux positrons.

Espace de la théorie des électrons-positrons et opérateur de champ. — On obtient alors l'espace de la théorie des électrons-positrons ([2]) en prenant la partie antisymétrique $A\mathfrak{T}$ de la somme directe $\mathfrak{T}$ des diverses puissances tensorielles de H.

L'opérateur de champ $\Psi(u, \bar{x}) = \Psi^{+}_{\text{el}}(u, \bar{x}) + \Psi^{-}_{\text{pos}}(u, \bar{x})$ qui dépend linéairement de $u \in S$ et satisfait par rapport à $\bar{x} \in M$ à l'équation de Dirac est alors défini par

$$\Psi^{\mp}_{\text{el, pos}}(u, \bar{x}) = b^{\pm}(E^{\text{el, pos}}_{u,\bar{x}}),$$

$E^{\text{el}}_{u,\bar{x}} \in H^{\text{el}}$ et $E^{\text{pos}}_{u,\bar{x}} \in H^{\text{pos}}$ étant données par

$$E_{u,\bar{x}}(\bar{\xi}) = -i\mu^{-\frac{1}{2}} S^{+}(\bar{\xi} - \bar{x})\, u, \qquad E_{u,\bar{x}_{\mathcal{F}}}(\bar{k}) = \frac{\mu^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}\, \theta(\bar{k}) e^{-i(\bar{k}, \bar{x})} \Lambda^{+}(\bar{k})\, u$$

$S^{+}(\bar{x})$, $\bar{x} \in M$, est l'opérateur linéaire sur S

$$S^{+}(\bar{x}) = \frac{i\mu}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \theta(\bar{k})\, e^{i(\bar{k}, \bar{x})} \Lambda^{+}(\bar{k}) \frac{dk^1\, dk^2\, dk^3}{k^0}.$$

Les règles de commutation données dans ([2]) donnent alors immédiatement grâce au fait que $\Lambda^{+}(k)$ est un projecteur orthogonal :

$$(\Psi^{\pm}_{\text{el}}, \Psi^{\mp}_{\text{pos}})_{+} = (\Psi^{\pm}_{\text{el}}, \Psi^{\pm}_{\text{pos}})_{+} = (\Psi^{\pm}_{\text{el}}, \Psi^{\pm}_{\text{el}})_{+} = (\Psi^{\pm}_{\text{pos}}, \Psi^{\pm}_{\text{pos}})_{+} = 0$$

$$[\Psi^{+}_{\text{el, pos}}(u, \bar{x}), \Psi^{-}_{\text{el, pos}}(u', \bar{x}')]_{+} = -i(u \,|\, S^{+}(\bar{x} - \bar{x}') \,|\, u').$$

Invariance de Lorentz et opérateur d'énergie-impulsion. — La translation $T_d : \bar{x} \to \bar{x} + \bar{d}$ et la rotation $R : \bar{x} \to R\bar{x}$ de Lorentz des appareils de préparation et de mesure, dans l'espace affine associé à M induisent respectivement dans S la transformation unité et la transformation linéaire unitaire $(R)_S$.

Elles induisent dans H les transformations linéaires unitaires $(T_{\bar{d}})_H$ et $(R)_H$ définies par

$$(T_{\bar{d}})_H \psi(\bar{\xi}) = \psi(\bar{\xi} - \bar{d}),$$

$$(R)_H \psi(\bar{\xi}) = (R)_S \psi(R^{-1}\bar{\xi}).$$

Il en résulte par tensorialité dans $\mathfrak{T}$ les transformations unitaires $(T_{\bar{d}})_{\mathfrak{T}}$ et $(R)_{\mathfrak{T}}$ laissant invariant $S\mathfrak{T}$.

L'opérateur d'énergie-impulsion $P(\bar{d})$ dépendant linéairement de $\bar{d} \in M$ est l'opérateur infinitésimal

$$P(\bar{d}) = i\hbar \lim_{\lambda = 0} \frac{I - (T_{\lambda \bar{d}})_{\mathfrak{T}}}{\lambda}, \qquad P_{\mu} = P(\bar{e}_{\mu}) \qquad \text{dans la base des } \bar{e}_{\mu}.$$

L'invariance de Lorentz résulte alors de l'unitarité de $(L)_{H}$ et des relations

$$P(L\bar{d}) = (L)_{\mathfrak{S}} P(\bar{d}) (L)_{\mathfrak{S}}^{-1}, \qquad \Psi^{\pm}_{\text{él, pos}}((L)_{S} u, L\bar{x}) = (L)_{\mathfrak{S}} \Psi^{\pm}_{\text{él, pos}}(u, \bar{x}) (L)_{\mathfrak{S}}^{-1},$$

la première étant d'origine purement cinématique, la seconde résultant immédiatement des relations

$$a^{\pm}((L)_{H}\psi) = (L)_{\mathfrak{S}} a^{\pm}(\psi)(L)_{\mathfrak{S}}^{-1}, \qquad E_{(L)_{S}u, L\bar{x}} = (L)_{H} E_{u, \bar{x}}, \qquad S^{+}(L\bar{x}) = (L)_{S} S^{+}(x)(L)_{S}^{-1}.$$

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) D. Kastler, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2445.

(2) D. Kastler, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1132; D. Kastler, *Ann. Univ. Sarav. Scientia*, **4-3**, p. 206.

THERMOCINÉTIQUE. — *Le problème de la barre en régime périodique lorsque les propriétés physiques dépendent de la température.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Si les propriétés physiques dépendent de la température, l'équation de la chaleur n'est plus linéaire, et la méthode classique d'étude du *régime* périodique dans la barre ne s'applique plus. On peut cependant, sous l'hypothèse que cette influence de la température est faible, donner une théorie permettant d'exploiter les mesures.

Soient donc $\lambda = \lambda_0(1 + 2aT)$, $c\rho = c_0\rho_0(1 + 2bT)$, $h = h_0(1 + 2cT)$, la conductivité thermique, la chaleur spécifique voluminique, et le coefficient de dissipation, de la substance constituant la barre, la température ambiante étant prise pour origine. L'équation de la chaleur s'écrit exactement

$$\lambda_0(1 + 2aT)\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + 2a\lambda_0\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 = c_0\rho_0(1 + 2bT)\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{h_0 p}{s}T(1 + 2cT.$$

p et s sont respectivement le périmètre et l'aire de la section droite.

Posons $\lambda_0/c_0\rho_0 = D_0$, $h_0 p/\lambda_0 s = m^2$; et nous remplacerons T par la fonction $U = T + aT^2$. Les coefficients a, b, c étant supposés petits, on en déduit $T = U - aU^2$, et l'équation prend la forme

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = m^2 U + \frac{1}{D_0}\frac{\partial U}{\partial t} + m^2(2c - a)U^2 + (b - a)\frac{\partial}{\partial t}U^2. \tag{1}$$

Les calculs sont beaucoup plus simples en U qu'en T; de plus, la donnée expérimentale étant la densité de flux de chaleur φ_0 en $x = 0$, la densité φ est donnée simplement par $-\lambda_0 \partial U/\partial x$. L'expérience sera censée faite en imposant à l'origine une densité φ_0 exactement sinusoïdale, de pulsation ω. Les coefficients a, b, c n'étant pas nuls, cette densité ne reste pas sinusoïdale en un point x quelconque, et il faut introduire un harmonique 2, traité en infiniment petit :

$$U = f_0(x) + f_1(x)\sin(\omega t - \varphi_1) + f_2(x)\sin(2\omega t - \varphi_2), \tag{2}$$

et, avec la même approximation :

$$U^2 = f_0^2 + \frac{f_1^2}{2} + 2 f_0 f_1 \sin(\omega t - \varphi_1) - \frac{f_1^2}{2} \cos(2\omega t - 2\varphi_1) + 2 f_0 f_2 \sin(2\omega t - \varphi_2).$$

Portant dans l'équation (1), et séparant les termes indépendants du temps, les termes en $\sin(\omega t - \varphi_1)$ et les termes en $\cos(\omega t - \varphi_1)$, on obtient pour f_0, f_1, φ_1, les équations différentielles :

(3) $$f_0'' = m^2 f_0 + (2c - a) m^2 f_0^2 + \left(c - \frac{a}{2}\right) m^2 f_1^2 ;$$

(4) $$f_1'' - f_1 \varphi_1'^2 = m^2 f_1 + 2 m^2 (2c - a) f_0 f_1 ;$$

(5) $$D_0 (2 f_1' \varphi_1' + f_1 \varphi_1'') = -\omega f_1 - 2(b - a) \omega f_0 f_1.$$

L'intégration de ces trois équations donne, en première approximation, en négligeant les termes en a, b, c :

$$f_0 \simeq A_0 e^{-mx}, \qquad f_1 \simeq A_1 e^{-M_1 x}, \qquad \varphi_1' \simeq \mu_1,$$

M_1 et μ_1 étant liés par les équations classiques :

(6) $$\begin{cases} 2 D_0 M_1 \mu_1 = \omega, \\ M_1^2 - \mu_1^2 = m^2. \end{cases}$$

On a la deuxième approximation en substituant dans les termes petits les valeurs approchées de f_0, f_1, φ_1' : aux termes correctifs en f_0^2 et f_1^2 devront correspondre dans f_0 [équation (3)] un terme en e^{-2mx}, et un terme en e^{-2M_1x}; d'autre part, les équations (4) et (5) ne pouvant être compatibles en f_1 si φ_1' était vraiment constant, il faut compléter φ_1' par un terme infiniment petit; les termes infiniment petits de (4) étant en $e^{-(m+M_1)x}$, le terme infiniment petit dans f_1 sera de cette forme, et il doit en être de même dans le terme $f_1 \varphi_1'^2$, donc le terme infiniment petit dans φ_1' sera en e^{-mx} et alors l'équation (5) peut aussi être satisfaite. On trouve les solutions

(7) $$\begin{cases} f_0 = A_0 e^{-mx} + (2c - a) \dfrac{A_1^2}{4} e^{-2mx} + (2c - a) \dfrac{m^2}{M_1^2} \dfrac{A_1^2}{8} e^{-2M_1x} ; \\ f_1 = A_1 e^{-M_1x} + B_1 e^{-(m+M_1)x} ; \\ \varphi_1' = \mu_1 + H_1 e^{-mx} ; \end{cases}$$

les infiniments petits B_1 et H_1 étant donnés par les équations (qui ont toujours une solution) :

(8) $$\begin{cases} m(2M_1 + m) B_1 + 2\mu_1 A_1 H_1 = 2(2c - a) m^2 A_0 A_1 \\ 2 m \mu_1 D_0 B_1 + 2(M_1 + m) D_0 A_1 H_1 = 2(b - a) \omega A_0 A_1. \end{cases}$$

On mesure non pas U, mais T, qui se développe en :

$$T = F_0(x) + F_1(x) \sin(\omega t - \Phi_1) + F_2(x) \sin(2\omega t - \Phi_2).$$

Φ_1 est identique à φ_1, et F_0 et F_1 sont liés à f_0 et f_1, par la relation qui lie T

et U, au moyen de laquelle on transforme les équations (7) en équations en F_0, F_1, Φ'_1.

L'étude de l'harmonique 2 est rendue plus compliquée par le fait que la non-linéarité tend à imposer au déphasage Φ_2 une forme toute différente de celle qu'imposerait l'équation linéaire valable en première approximation. On trouve, et c'est l'essentiel, que la solution (2) est compatible avec la condition aux limites que constitue la donnée expérimentale d'une densité de flux de chaleur à l'origine, fonction exactement sinusoïdale du temps.

Le but de l'expérience est la détermination de λ et de h, $c\rho$ étant supposé connu. λ, h, et $c\rho$ étant variables, c'est en trois points x_1, x_2, x_3, distincts de l'origine, et non en deux, qu'il faut relever la loi de température. On a, par la méthode classique, des valeurs très approchées de A_0, A_1, m, M_1, μ_1, D_0. Le fondamental F_1 étant déduit du relevé T par la formule de Fourier, on obtient, par approximations successives, pour λ_0 et h_0, les valeurs de seconde approximation considérées comme les valeurs exactes, et les valeurs approchées, suffisantes, de a et de c.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'axiomatique d'une nouvelle méthode en mécanique statistique*. Note (*) de M. **Claude Marmasse**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Axiomatique d'une nouvelle méthode en thermodynamique statistique construite en vue de ses applications à la biophysique. Cette axiomatique est basée sur la notion de fonction de distribution et conduit à mettre en évidence un opérateur pour lequel le nom d'opérateur de Debye est proposé ; cette théorie associe étroitement une mesure et un opérateur. Une application aux solutions de polyélectrolytes est décrite.

L'application de la thermodynamique statistique à la biophysique m'a conduit à développer une méthode de calcul qui fait appel à la notion de fonction de distribution : j'en décris ici l'axiomatique (ses applications particulières seront discutées ailleurs) dont le domaine déborde largement le champ de la biologie physicochimique.

1. Opérateur de distribution. — Le principe de la méthode consiste à appliquer les relations de la thermodynamique classique à un couple élémentaire (phénomène ponctuel). Dans le cas de solutions de polyélectrolytes, par exemple, un processus élémentaire sera relatif au couple $\{j, l\}$ (j, ordre d'ionisation ; l, emplacement possible d'une charge sur la molécule ; j, $l = 1, 2, \ldots, n$).

Soit X_{jl} une fonction thermodynamique associée à un couple $\{j, l\}$. L'ensemble des X_{jl} constitue une matrice carrée $\langle X_{jl} \rangle$ de rang n.

Soit $\mathcal{B}$ l'opérateur (supposé normé à l'unité) qui pour chaque degré d'ionisation j, définit la probabilité de présence en l

$$X_j = \mathcal{B} \langle X_{jl} \rangle.$$

Soient p_i les valeurs de la fonction de distribution associée.

Une mesure thermodynamique donne (à un coefficient près éventuellement) :

$$\overline{X} = \sum_j p_j X_j.$$

Les X_j constituent les composantes d'un vecteur de l'espace des j. On est ainsi amené à considérer un vecteur $\vec{\mathcal{D}}$ de composantes p_j dans ce même espace et

$$\overline{X} = \vec{\mathcal{D}} \langle X_j \rangle.$$

On peut aussi noter en mettant en évidence un opérateur $\mathcal{D}$

$$\overline{X} = \mathcal{D}\mathcal{B} \langle X_{jl} \rangle.$$

Je propose en hommage à Debye, de nommer l'opérateur $\mathcal{D}$ et le vecteur $\vec{\mathcal{D}}$, opérateur de Debye et vecteur de Debye, respectivement.

On voit clairement que

$$\mathcal{D} = \vec{\mathcal{D}}.$$

Applications aux solutions de polyélectrolytes. — Dans le cas de macromolécules susceptibles d'ionisation, les différentes valeurs utilisées plus haut se définissent comme suit :

$\mathcal{B}$, opérateur définissant une statistique de Boltzmann (par exemple);

p_i, probabilité qu'une molécule d'ordre d'ionisation i absorbe ou expulse une charge, quel que soit l'emplacement de cette charge sur la molécule.

2. Processus élémentaires et mesures expérimentales. — Soit $\langle Y_{jl} \rangle$ la matrice associée à une deuxième fonction thermodynamique, et soit $\mathcal{H}$ l'opérateur défini par

$$\langle Y_{jl} \rangle = \mathcal{H} \langle X_{jl} \rangle.$$

A $\langle Y_{jl} \rangle$ correspond la valeur expérimentale :

$$\overline{Y} = \mathcal{D}\mathcal{B} \langle Y_{jl} \rangle,$$

soit, en développant

$$\overline{Y} = \mathcal{D}\mathcal{B}\mathcal{H} \langle X_{jl} \rangle,$$

d'où, les opérateurs $\mathcal{B}$ et $\mathcal{H}$ ne commutant pas en général (*cf.* infra) :

$$\overline{Y} \neq \mathcal{H}\,\overline{X}.$$

Application aux solutions de polyélectrolytes. — En théorie classique, $\overline{Y} - \mathcal{H}\overline{X} = 0$. Dans la théorie que je propose, la relation $\overline{Y} - \mathcal{H}\overline{X} \neq 0$ traduit l'influence qu'exerce la géométrie de la macromolécule sur les énergies d'interaction des différentes charges (et inversement).

Si l'on prend par exemple pour $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{H} = - \mathrm{RT\,Log}$$

où R désigne la constante des gaz parfaits et T la température absolue, et si l'on prend pour X_{jl} la constante de dissociation relative au processus élémentaire $\{j, l\}$, $Y_{jl} (= \mathcal{H} X_{jl})$ est la variation d'énergie libre standard relative à ce même processus élémentaire. X est la constante de dissociation moyenne et Y la variation moyenne d'énergie libre standard, et il n'existe entre ces deux quantités aucune relation simple, déterminable *a priori*, c'est-à-dire par des raisonnements purement thermodynamiques (au sens de la théorie classique).

Conclusion. — La relation $\overline{Y} - \mathcal{H}\overline{X} \neq 0$ met en évidence un « effet d'espace » ; la différence $(\overline{Y} - \mathcal{H}\overline{X})$ peut être déterminée à partir de données expérimentales, et comme d'autre part on peut la calculer (en utilisant un principe variationnel tenant compte de la structure géométrique de la macromolécule), il devient ainsi possible de déterminer la structure géométrique et électrique (donc l'emplacement des groupes réactifs) d'une protéine déformable, par exemple, à un instant donné. On sait que c'est là un des problèmes de la biophysique actuelle, qui n'a pu être traité d'une façon satisfaisante par la théorie classique assimilant une macromolécule à une charge ponctuelle.

L'axiomatique que je décris ici est applicable à l'étude d'un grand nombre de phénomènes physicochimiques et, d'une façon générale, à l'étude des agrégats moléculaires ou atomiques. Elle conduit à associer étroitement une mesure et un opérateur.

(*) Séance du 4 juin 1956.

MAGNÉTISME. — *Résonance paramagnétique de l'europium et du gadolinium dans des fluorines.* Note de MM. **Charles Ryter** et **Roger Lacroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

La résonance paramagnétique des ions Eu^{++} et Gd^{+++} a été étudiée dans des monocristaux de fluorine naturelle (CaF_2), où ils apparaissent comme impureté. Placés au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par des ions fluor, ils sont soumis à un potentiel électrique V de symétrie cubique dont seuls les termes V_4 et V_6, homogènes de degré 4 et 6 en x, y et z, peuvent agir sur des électrons f.

Ces deux ions ont pour niveau fondamental l'état $^8S_{7/2}$. Sous l'effet d'un champ cubique, cet état se décompose en trois niveaux, deux doubles et un quadruple, correspondant aux représentations Γ_6, Γ_7 et Γ_8 du groupe cubique, selon la notation de H. A. Bethe [1]. Le moment cinétique orbital de l'ion étant nul, l'effet du champ cristallin n'apparaît que dans la mesure où l'état

fondamental s'écarte du schéma de Russell-Saunders, c'est-à-dire qu'il n'agit que par l'intermédiaire des éléments de matrice de l'interaction spin-orbite Λ. La séparation des niveaux qui en résulte sera donc faible.

Si l'on se limite aux termes prépondérants, qui sont du quatrième degré en Λ et linéaires en V, les écarts entre les niveaux $\Gamma_6 - \Gamma_8$ et $\Gamma_8 - \Gamma_7$ sont dans le rapport 3 à 5. Cependant, d'autres termes de la cinquième approximation, cubiques en Λ et quadratiques en V, peuvent modifier ce rapport que nous noterons R.

L'application d'un champ magnétique statique lève les dégénérescences restantes et donne lieu à huit niveaux correspondant aux nombres quantiques magnétiques $M = -7/2$, $M = -5/2$, ..., $M = +7/2$. Nous avons calculé, pour une orientation quelconque du champ magnétique, la position de ces niveaux, entre lesquels des transitions dipolaires magnétiques sont permises. Nous avons observé les sept raies les plus intenses, correspondant aux transitions $\Delta M = 1$, pour différents angles entre le champ magnétique et les axes cristallins.

Les mesures ont été faites à la fréquence de $9\,245 \pm 5$ Mc/s et le champ a été mesuré par la résonance nucléaire du proton.

L'accord entre l'expérience et la théorie est assuré en donnant au facteur spectroscopique g et à la séparation totale Δ due au champ cristallin les valeurs provisoires suivantes :

Gd : $g = 1,992 \pm 0,002$, $\Delta = 0,148 \pm 0,002\ \text{cm}^{-1}$;
Eu : $g = 1,9935 \pm 0,0010$, $\Delta = 0,177 \pm 0,002\ \text{cm}^{-1}$.

Pour l'europium, le rapport R vaut $0,617 \pm 0,005$ alors que pour le gadolinium il est sensiblement égal à $3/5 = 0,6$. Mais dans ce dernier cas, il semble que l'ion Gd^{+++} perturbe assez le réseau pour qu'on ait un léger écart par rapport à la symétrie cubique et que les valeurs observées soient une moyenne. Par contre, rien dans nos mesures ne permet de penser qu'il en soit de même pour l'europium. Il est du reste normal que l'ion Eu^{++} s'incorpore mieux au réseau, EuF_2 étant isomorphe avec CaF_2.

Le faible écart entre R et 3/5 apporte la confirmation expérimentale de la prépondérance annoncée par M. H. L. Pryce (2) des termes linéaires en V sur les termes quadratiques.

D'autre part, l'europium présente une structure hyperfine. Chacun des deux isotopes ^{151}Eu et ^{153}Eu, d'abondance à peu près égale, a un spin nucléaire de 5/2. Il en résulte une structure hyperfine de douze raies, où les écarts d'énergie de chacun des spectres de six raies répondent à la formule donnée par B. Bleaney (3) :

$$Km + \frac{K^2}{2g\beta H_0}\{[I(I+1) - m^2] + m[2M - 1]\}.$$

Huit raies ont été résolues, qui révèlent un spectre isotrope d'une extension

de 182 et 82 gauss respectivement pour les deux structures hyperfines correspondant à la transition $M = -1/2 \rightarrow M = +1/2$, ce qui nous conduit à la valeur $2,22 \pm 0,02$ pour le rapport des moments nucléaires des deux isotopes, en bon accord avec la mesure de B. Bleaney et W. Low [4].

L'examen des autres transitions confirme ce résultat et, de plus, permet de penser, bien que nous ne puissions pas encore l'affirmer absolument, que l'écart $m(2M-1)$ correspond à un champ cristallin V_4 positif. De prochaines mesures nous permettront de confirmer ce dernier point.

(1) *Ann. Phys.*, 3, 1929, p. 133.
(2) *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 1107.
(3) *Phil. Mag.*, 42, 1951, p. 441.
(4) *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 1955, p. 55.

MAGNÉTISME. — *Influence de la magnétostriction sur la perméabilité initiale dans les ferrites de manganèse-zinc.* Note de M. **Roger Vautier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On montre, à l'aide d'arguments théoriques et expérimentaux, que dans le cas des ferrites de manganèse-zinc, il n'y a pas de corrélation simple entre la magnétostriction longitudinale mesurée sur un matériau polycristallin et la perméabilité initiale.

Au cours d'une étude sur les ferrites doux de manganèse et de zinc, et parmi les facteurs que nous avons trouvé agir sur la perméabilité initiale : énergie magnétocristalline, énergie magnétoélastique, grosseur des cristallites, présence de cavités microscopiques entre autres, notre attention s'est portée particulièrement sur l'énergie magnétoélastique.

On met en général celle-ci sous la forme $\lambda\sigma$. λ est l'effet longitudinal mesuré sur un matériau polycristallin et σ est une valeur moyenne propre à caractériser les tensions. La mesure de λ doit d'ailleurs faire intervenir éventuellement des corrections convenables (R. Vautier, 1953).

Si aucune précaution n'est prise pour assurer la constance des autres facteurs, il faut s'attendre à ne trouver aucune relation entre la perméabilité initiale et la magnétostriction. C'est ce que l'expérience vérifie.

Une étude micrographique (Ch. Guillaud, M. Paulus, 1956) a montré que pour les ferrites de manganèse-zinc, dans le domaine des perméabilités élevées, les mécanismes d'aimantation entrant en jeu sont des déplacements de parois. Les tensions internes étant faibles, il est justifié d'admettre que dans chaque domaine élémentaire, en l'absence de champ, l'aimantation spontanée est orientée suivant une direction de facile aimantation. Au cours d'un déplacement de paroi, l'aimantation spontanée ne fait donc que passer d'une direction de facile aimantation à une autre, et l'énergie magnétocristalline n'intervient pas.

En ce qui concerne l'action de la taille des cristallites et celle de « trous » microscopiques, la même étude permet de les résumer ainsi : si les grains sont trop petits, il n'existe pas de parois pouvant se déplacer et la perméabilité initiale, due uniquement à la rotation de l'aimantation spontanée, est faible. Si les grains sont très gros, il existe des parois, mais aussi des cavités microscopiques à l'intérieur des grains, et ces cavités gênent le mouvement des parois. Pour des grains de taille intermédiaire, les cavités restent localisées aux joints de grains, de sorte que les parois existantes peuvent se déplacer librement.

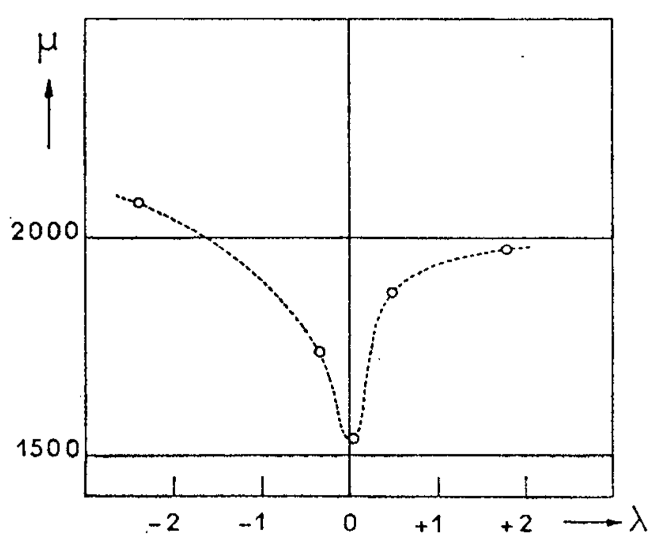


Fig. 1.

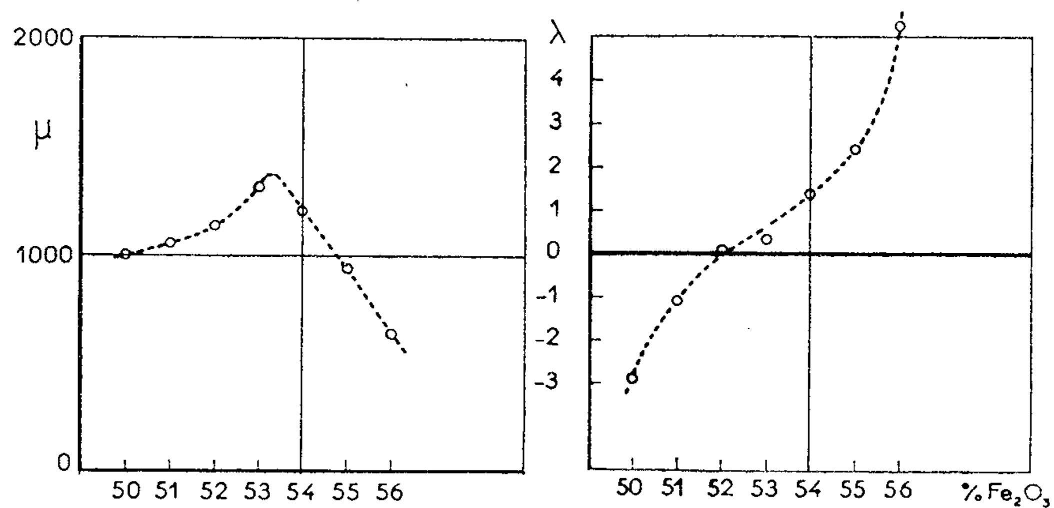


Fig. 2.

Pour les matériaux étudiés ci-dessous, cette dernière condition a été réalisée. De plus leur préparation a été telle que la taille des grains soit aussi constante que possible. On devrait donc attendre un maximum de la perméabilité initiale quand $\lambda = 0$. L'expérience ne vérifie pas exactement cette conclusion. La figure 1 concerne des ferrites de même composition : 53 % Fe_2O_3, 30 % MnO, 17 % ZnO en molécules, ne différant que par le traitement thermique. La valeur zéro du coefficient λ correspond à un minimum de la perméabilité initiale. C'est un cas tout à fait extrême. La figure 2 est extraite d'une série de courbes analogues relatives à des teneurs moléculaires en MnO comprises entre 32 et 39 %. Toutes ces courbes présentent la même allure, et le maximum de la perméabilité initiale est obtenu systématiquement pour un coefficient λ légèrement positif, compris entre 0,4 et $0{,}7.10^{-6}$.

Ce désaccord des faits avec une théorie trop schématique n'est pas surprenant. Une théorie plus précise conduit à penser que, puisque l'aimantation spontanée reste dans une direction de facile aimantation, seule doit jouer la magnétostriction dans cette direction, soit λ_{111} dans le cas des ferrites doux de manganèse et de zinc. C'est bien à cette conclusion que sont arrivés R. Becker et W. Döring pour l'exemple qu'ils ont traité (*Ferromagnetismus*, p. 148). Mais il faut examiner quelles sont les hypothèses commandant cette conclusion.

Becker et Döring partent d'une représentation de l'énergie magnéto-élastique basée sur des considérations de symétrie. Cette représentation équivaut à considérer comme isotrope le plan (100) ou (111) lorsque l'aimantation spontanée est dirigée suivant l'axe [100] ou [111]. Comme de plus, la variation de volume du réseau est supposée nulle, la connaissance de λ_{111} ou λ_{100}, suivant le cas, suffit à définir complètement la déformation du réseau cristallin. Mais cela n'est vrai que dans la limite où la représentation adoptée est exacte. Or les mesures faites jusqu'à présent sur des monocristaux ne permettent pas d'en être sûr.

On doit faire également des réserves sur le raisonnement de Becker et Döring. Ils supposent en effet que les tensions en un point sont indépendantes de la direction de l'aimantation spontanée, c'est-à-dire négligent la magnétostriction comme cause de tensions. Les valeurs courantes de λ et du module d'Young E dans les matériaux doux semblent justifier cette façon de faire, mais il n'est pas exclu qu'une valeur moyenne faible de λ corresponde à des valeurs très élevées suivant certaines directions. En tous cas, il ne serait pas légitime d'utiliser la formule de Becker et Döring pour la susceptibilité initiale en y remplaçant σ par une expression de la forme λE.

D'autre part, le coefficient λ est une moyenne de l'effet longitudinal pour toutes les directions cristallines, et cet effet dépend fortement de la direction ; il peut même changer de signe. Ce serait donc une coïncidence que la moyenne λ s'annule en même temps que le coefficient de magnétostriction dans la direction de facile aimantation.

Quelques faits expérimentaux appuient les réflexions ci-dessus. Ainsi des mesures faites sur un monocristal de fer (Vautier, 1953) indiquent suivant certaines directions cristallines un effet longitudinal très élevé, atteignant par exemple -90.10^{-6}. Cette valeur ne peut être mise en évidence qu'en appliquant des champs suffisamment élevés qui permettent de faire la correction de magnétostriction contrainte.

Par ailleurs, la mesure simultanée de l'effet longitudinal et de l'effet transversal sur un corps polycristallin montre que parfois, l'effet transversal, loin d'être égal en valeur absolue à la moitié de l'effet longitudinal, peut être très différent. En exemple, un ferrite mixte de manganèse et de zinc (R. Vautier, 1953), fournit les valeurs suivantes :

$$\lambda^L = -0,24.10^{-6},$$
$$\lambda^T = -4,3\ .10^{-6}.$$

Ces valeurs sont corrigées de la magnétostriction contrainte.

En résumé, il semble donc que la connaissance de la magnétostriction longitudinale λ mesurée sur un matériau polycristallin ne soit pas une donnée suffisante pour prédire son influence sur la perméabilité initiale.

Seules des mesures faites sur des monocristaux en fonction des directions cristallines doivent permettre des conclusions motivées. Malheureusement, l'obtention de monocristaux lorsqu'il s'agit d'étude systématique de matériaux de composition variable soumis à des traitements différents présente de grosses difficultés.

(1) R. BECKER et W. DÖRING, *Ferromagnetismus*, Berlin, 1939; C. GUILLAUD et M. PAULUS, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2525; R. VAUTIER, *Thèse*, Paris, 1953 ou *Ann. Phys.*, **9**, 1954, p. 322-372.

MAGNÉTISME. — *Influence des ions* Al^{3+} *substitués aux ions* Fe^{3+} *sur les propriétés magnétiques des composés* ($6\,Fe_2O_3$, BaO), ($6\,Fe_2O_3$, SrO), ($6\,Fe_2O_3$, PbO). Note de MM. **CHARLES GUILLAUD** et **GÉRARD VILLERS**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La substitution d'ions Al^{3+} à des ions Fe^{3+} a pour effet d'augmenter la valeur du champ coercitif, de diminuer le moment à saturation et de conduire à une nouvelle forme de courbe d'aimantation.

Nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés magnétiques des composés $6\,Fe_2O_3$, MeO (Me étant un ion bivalent tel que Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}), dans lesquels des ions Al^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} de telle façon que la relation moléculaire $(6-x)\,Fe_2O_3$, $x\,Al_2O_3$, MeO soit satisfaite.

Nous avons préparé ces matériaux en partant de mélanges d'oxydes qui ont été ensuite traités dans l'air à environ 1260°C afin d'obtenir une phase parfaitement homogène et bien cristallisée. Les propriétés particulières, décrites ci-après, sont semblables pour les trois composés.

1° *Champ coercitif.* — De l'étude que nous avons faite sur les composés ne contenant pas d'aluminium, il ressort que la valeur du champ coercitif est liée à la dimension des cristallites. La figure 1 traduit ces résultats. Les deux courbes $Hc = f(1/E)$ et $Hc = f(E)$, (Hc étant le champ coercitif annulant l'intensité d'aimantation et E l'épaisseur moyenne des cristallites), ont une allure analogue à celle que nous avons publiée pour la combinaison MnBi et que nous avons justifiée (1).

Nous constatons que même en faisant varier entre de larges limites les traitements thermiques on ne peut atteindre facilement des épaisseurs inférieures à 1 μ. Pour cette dimension, le champ coercitif, à la température ordinaire, est environ 3200 Oe, il est très inférieur à celui qu'on pouvait attendre d'un matériau ayant une valeur élevée de l'énergie magnétocristalline ($K > 4.10^6$ ergs/cm^3), si les grains étaient suffisamment petits pour être des monodomaines.

Par l'adjonction d'oxyde d'aluminium, le nombre de germes de cristallisation augmente et il est alors possible de réaliser, par des traitements thermiques bien adaptés, une structure granulaire dans laquelle les cristallites ont des dimensions inférieures à 0,5 μ. C'est ainsi, en particulier, qu'en remplaçant 15 % mol de Fe_2O_3 par 15 % mol de Al_2O_3, le champ coercitif est de 10 000 Oe pour une épaisseur de l'ordre de 0,3 μ.

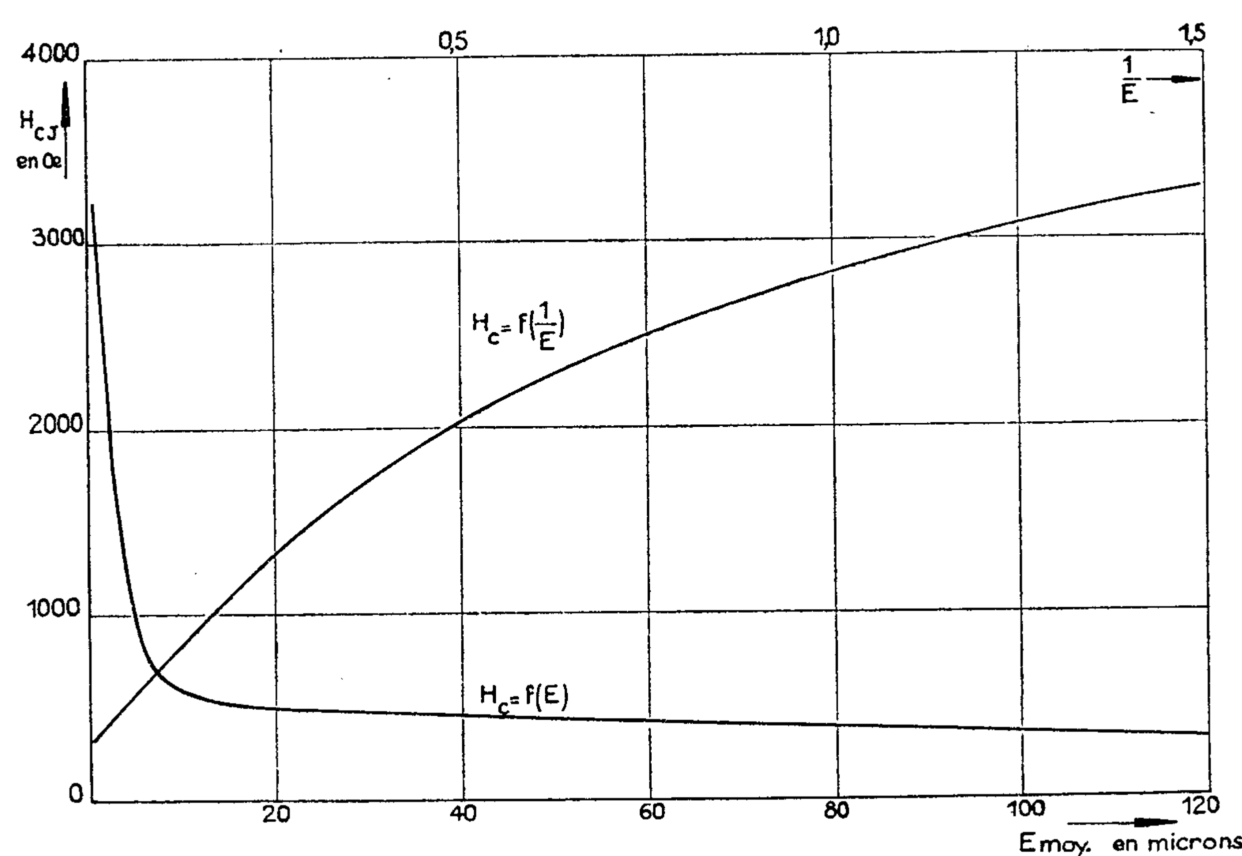


Fig. 1.

L'étude de ces matériaux pour lesquels la dimension des cristallites est faible, nous a montré qu'il fallait rechercher le mécanisme de ce grand champ coercitif dans la valeur relativement élevée de l'énergie magnétocristalline. En effet, la magnétostriction étant faible, ne peut conduire qu'à des champs coercitifs de quelques centaines d'œrsteds; par contre, pour le composé ci-dessus, nous avons trouvé $K = 2,2 . 10^6$ ergs/cm³ et $Js = 173$ c. g. ; s; d'où en appliquant la relation $Hc \cong K/Js$, $Hc \cong 13\,000$ Oe. Compte tenu de l'incertitude sur la valeur de K, on peut considérer ce résultat comme satisfaisant; il est probable également que tous les grains ne sont pas des monodomaines et qu'il faudrait atteindre une division encore plus poussée pour que seul le mécanisme de la rotation intervienne.

2° *Moment à saturation*. — Le moment à saturation des composés sans aluminium, rapporté aux deux molécules de la maille, est de l'ordre de 40 magnétons de Bohr, résultat en accord avec celui donné par J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter et G. W. Van Oosterhout (²).

Cette valeur peut se justifier en considérant les couplages des ions Fe^{3+}, contenus dans les cinq sous-réseaux, par l'intermédiaire des ions O^{2-}. On aboutit ainsi au schéma suivant : $(\vec{2} + \vec{2} + \overrightarrow{12}) + (\overleftarrow{4} + \overleftarrow{4}) = \vec{8}$, soit 40 μ_B (Fe^{3+}

ayant un moment de 5 μ_B). De plus, nous n'avons relevé sur les courbes $\sigma = f(H)$, $\sigma_r = f(H)$, $H_c = f(H)$ aucune anomalie.

Quand des ions Al^{3+} remplacent des ions Fe^{3+} on constate une chute linéaire du moment à saturation en fonction de la teneur moléculaire en Al_2O_3. Elle est par exemple de 20 μ_B pour les deux molécules constituant la maille à savoir 2 ($5\,Fe_2O_3$, Al_2O_3, MeO). L'hypothèse la plus vraisemblable conduit alors au schéma suivant : $\left(\overrightarrow{12}\right) + \left(\overleftarrow{4} + \overleftarrow{4}\right) = \overrightarrow{4}$, d'où un moment de 20 μ_B.

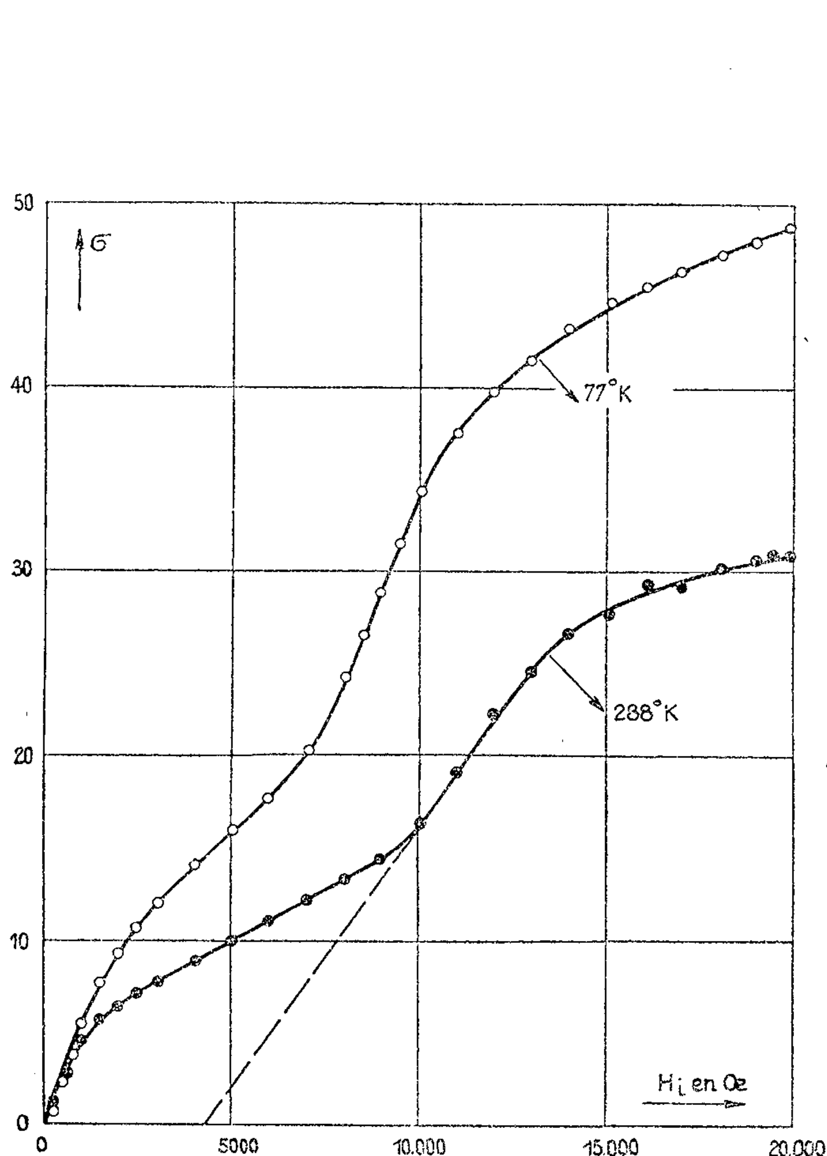


Fig 2.

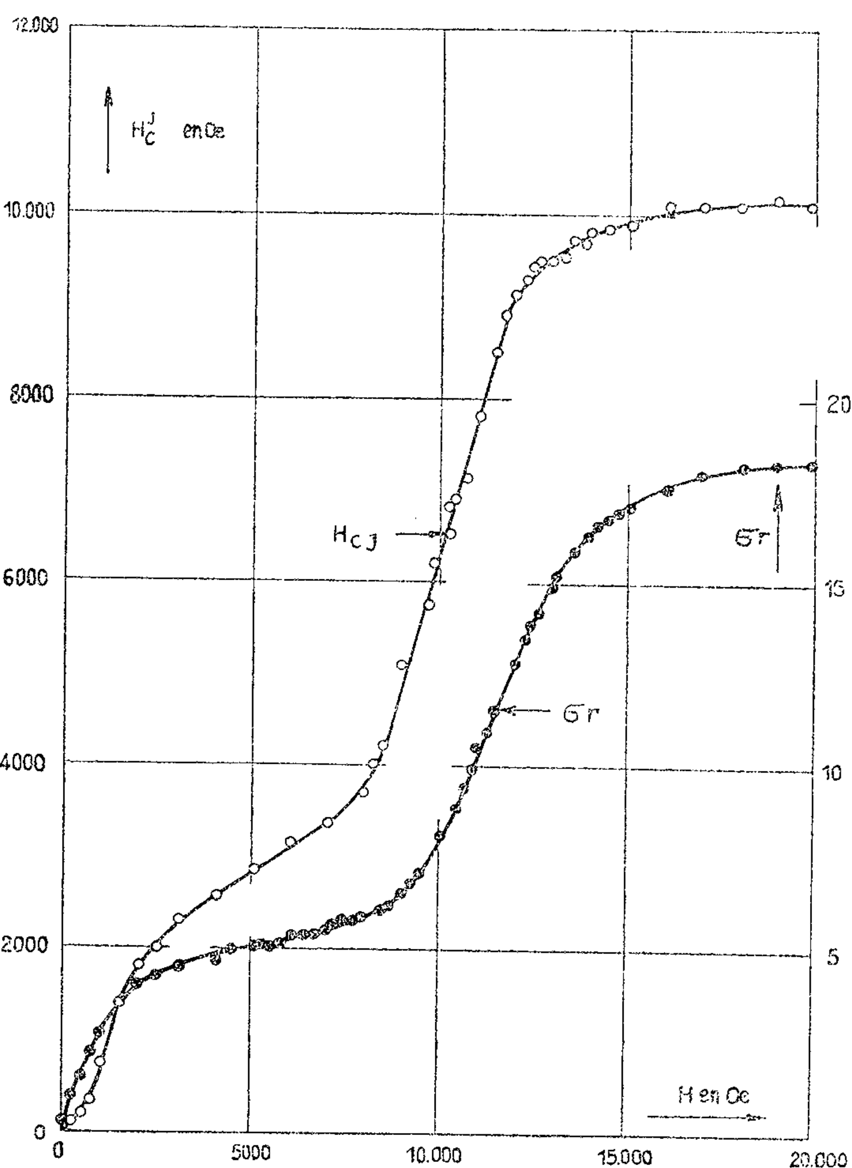


Fig. 3.

3° *Courbe d'aimantation.* — La figure 2 donne $\sigma = f(H)$ à 288°K et à 77°K. On observe sur ces courbes une anomalie qui, à notre connaissance, n'a jamais été signalée. Chacune d'elles peut être interprétée comme étant la résultante de deux courbes d'aimantation, l'une de ces dernières ne commençant qu'à partir d'un champ de quelques milliers d'œrsteds.

Pour justifier cette forme de courbe d'aimantation, nous envisageons que par suite de la présence des ions Al^{3+} dans la maille qui, d'une part, modifient très probablement l'énergie d'échange et, d'autre part, abaissent la valeur de l'énergie magnétocristalline, les positions respectives des moments élémentaires ne sont plus les mêmes. Dans ces conditions un ou deux sous-réseaux qui étaient en position ferromagnétique sont passés en position antiferromagnétique, tout au moins partiellement. Un champ important, de l'ordre de

4 500 Oe, pratiquement indépendant de la température est alors nécessaire pour provoquer le découplage des spins antiparallèles dans le ou les deux sous-réseaux dans lesquels les interactions ont été modifiées par suite de la présence des ions Al^{3+}. Les autres sous-réseaux apportent leur contribution normale à la courbe d'aimantation. Les anomalies des courbes de la figure 3 ($\sigma r = \sigma$ rémanent) complètent celle relevée sur la courbe d'aimantation. Ces phénomènes peuvent être rapprochés de ceux décrits par L. Néel ([3]).

La connaissance de la position des ions Al^{3+} dans la maille est nécessaire pour discuter plus avant de ces mécanismes extrêmement intéressants; nous entreprenons cette étude.

([1]) C. Guillaud, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 992. retiré du pli cacheté n° 11 887 déposé le 8 mars 1943; C. Guillaud, *J. des Recherches C. N. R. S.*, n° 9, 1949.

([2]) *Revue technique Philips*, 13, 1952, p. 361.

([3]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1549.

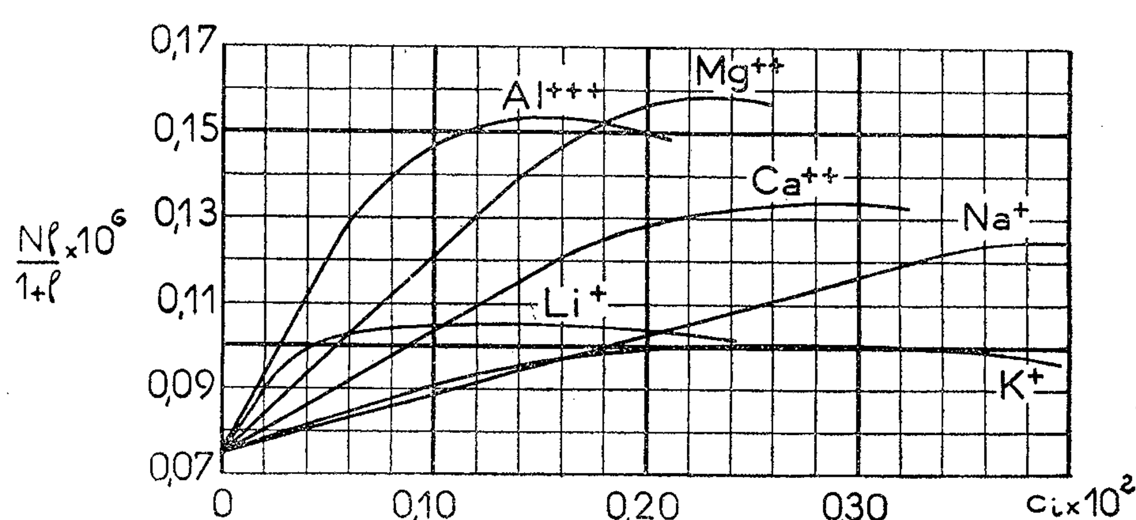
OPTIQUE. — *Sur l'anisotropie optique de l'eau dans les solutions d'ions isotropes.* Note de MM. **Robert Lochet**, **Auguste Rousset** et **Jacques Tourte**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'intensité de la diffusion Rayleigh, dépolarisée, due aux fluctuations d'orientation des molécules d'eau dans les solutions aqueuses de différents chlorures, augmente avec la concentration, d'autant plus rapidement que les cations sont petits et fortement chargés. Par analogie avec l'effet d'une élévation de température, ce résultat s'explique par une « dépolymérisation » des molécules d'eau sous l'effet des cations.

Nous avons étendu l'étude de la diffusion moléculaire de la lumière (effet Rayleigh) aux solutions aqueuses des chlorures de K, Na, Li, Ca et Al. De la mesure de la constante de Lord Rayleigh N et de celle du facteur de dépolarisation ρ en lumière naturelle nous avons déduit l'intensité de la diffusion dépolarisée $N\rho/(1+\rho)$ due aux fluctuations d'orientation des molécules anisotropes, ici les molécules d'eau ([1]). Les courbes relatives aux cations petits et fortement chargés (*figure*) confirment les résultats relatifs à $MgCl_2$ et qui ont fait l'objet d'une précédente Note ([2]) : pour les solutions étendues on retrouve l'augmentation rapide de la diffusion anisotrope avec la concentration, le maximum est atteint pour des concentrations en ion-gramme par centimètre cube voisines de $0{,}20.10^{-2}$ et l'intensité maximum vaut alors le double de celle mesurée sur l'eau pure.

Notre précédente hypothèse d'une augmentation de l'anisotropie des molécules d'eau fixées sur les petits cations ne peut être retenue dans le cas des ions K^+ et Na^+ non ou peu solvatés; c'est au phénomène plus général de la « dépolymérisation » des molécules d'eau associées qu'il faut attribuer cette augmentation de la diffusion anisotrope ([3]). On sait, en effet, par

l'étude aux rayons X que dans l'eau liquide, à la température ordinaire subsistent des « îlots » de glace, c'est-à-dire des groupements de quelques molécules qui ont gardé sensiblement la structure très ouverte de la glace au milieu d'un empilement compact de densité plus élevée. D'autre part, l'anisotropie moléculaire de l'eau à l'état de vapeur est trois fois plus élevée que celle de l'eau liquide ([4]). Il faut donc supposer que les associations moléculaires qui existent aux températures ordinaires dans l'eau liquide ont pour effet de diminuer l'intensité de la diffusion anisotrope.



Cette hypothèse devient évidente si l'on attribue aux associations des molécules d'eau une forme tétracoordonnée analogue à celle que l'on trouve dans la glace. L'oxygène d'une molécule d'eau est le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les oxygènes des quatre molécules d'eau voisines. Entre l'oxygène central et chacun des quatre oxygènes périphériques se trouve un atome d'hydrogène, deux d'entre eux appartenant à la molécule d'eau centrale, les deux autres à deux molécules périphériques. Comme l'angle des liaisons O—H dans la molécule d'eau est sensiblement égal à l'angle au centre du tétraèdre, c'est aux liaisons d'hydrogène que l'on doit attribuer cette structure ([5]).

Un cation ne peut se substituer à une molécule d'eau sans détruire cet édifice; sous l'effet de sa charge positive, les molécules d'eau fortement polaires seront bien attirées mais présenteront au cation leur partie négative; d'eux d'entre elles devront se retourner, ce qui va provoquer de proche en proche la disparition de la structure tétracoordonnée.

([1]) Comme étalon d'intensité, nous avons pris l'éther et adopté pour sa constante de Lord Rayleigh en lumière verte du mercure $4{,}02 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}.

([2]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 240.

([3]) H. S. Frank et M. W. Ewans, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 507.

([4]) J. Cabannes, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris, 1929, p. 254.

([5]) D. D. Bernal et R. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Phosphorescence du naphtalène cristallisé à* 20° K. *Effets de surface*. Note de M. **Adnan Zmerli**, Mme **Louise Pesteil** et M. **Paul Pesteil**, présentée par M. Jean Cabannes.

On montre que le spectre de phosphorescence dans le vert du naphtalène cristallisé à 20° K varie selon l'état des surfaces

Dans une Note récente [1] relative au spectre de phosphorescence dans le vert d'un monocristal de naphtalène à 20° K, nous étions arrivés aux conclusions suivantes :

1° Le niveau excité est de symétrie $^3B_{2u}$.

2° La polarisation de ce spectre a le caractère d'une transition B_{3u}. Cela peut s'expliquer, soit par l'intervention de vibrations B_{1g} (si l'on ne tient pas compte de l'interaction spin-orbite), soit par l'application des règles de symétrie d'intercombinaison; il faut alors que le niveau singulet perturbateur soit de symétrie $^1B_{3u}$ [2].

3° Par analogie avec des conclusions antérieures sur la luminescence dans l'ultraviolet [3], nous avions admis que le spectre de phosphorescence est incomplet du côté violet; les spectres correspondants des dérivés mono et diméthylés, par contre, sont complets : la transition $O' — O''$ apparaît, ainsi que des vibrations A_{1g}.

Depuis la publication de ces résultats, nous avons pu obtenir un spectre complet de phosphorescence du naphtalène lui-même et nous nous sommes attachés à déterminer les conditions d'apparition de l'un ou de l'autre spectre. Avec le même monocristal de naphtalène traité différemment, nous avons préparé les échantillons suivants :

1° Cristaux grossièrement concassés.

2° Cristaux finement pulvérisés au mortier.

3° Cristaux en paillettes épaisses ($e \approx 0,2$ mm).

4° Cristaux en lamelles très fines obtenues par sublimation ($1 < e < 10\mu$).

5° Polycristaux préparés et étudiés dans le vide ($p \approx 10^{-2}$ mm Hg).

6° Monocristal, préparé dans le vide, à faces bien polies.

Dans les cinq premiers cas, la luminescence de surface est favorisée par rapport à celle due au volume.

Nous donnons ci-après un tableau comparatif des résultats (la longueur des traits est proportionnelle à l'intensité estimée des raies).

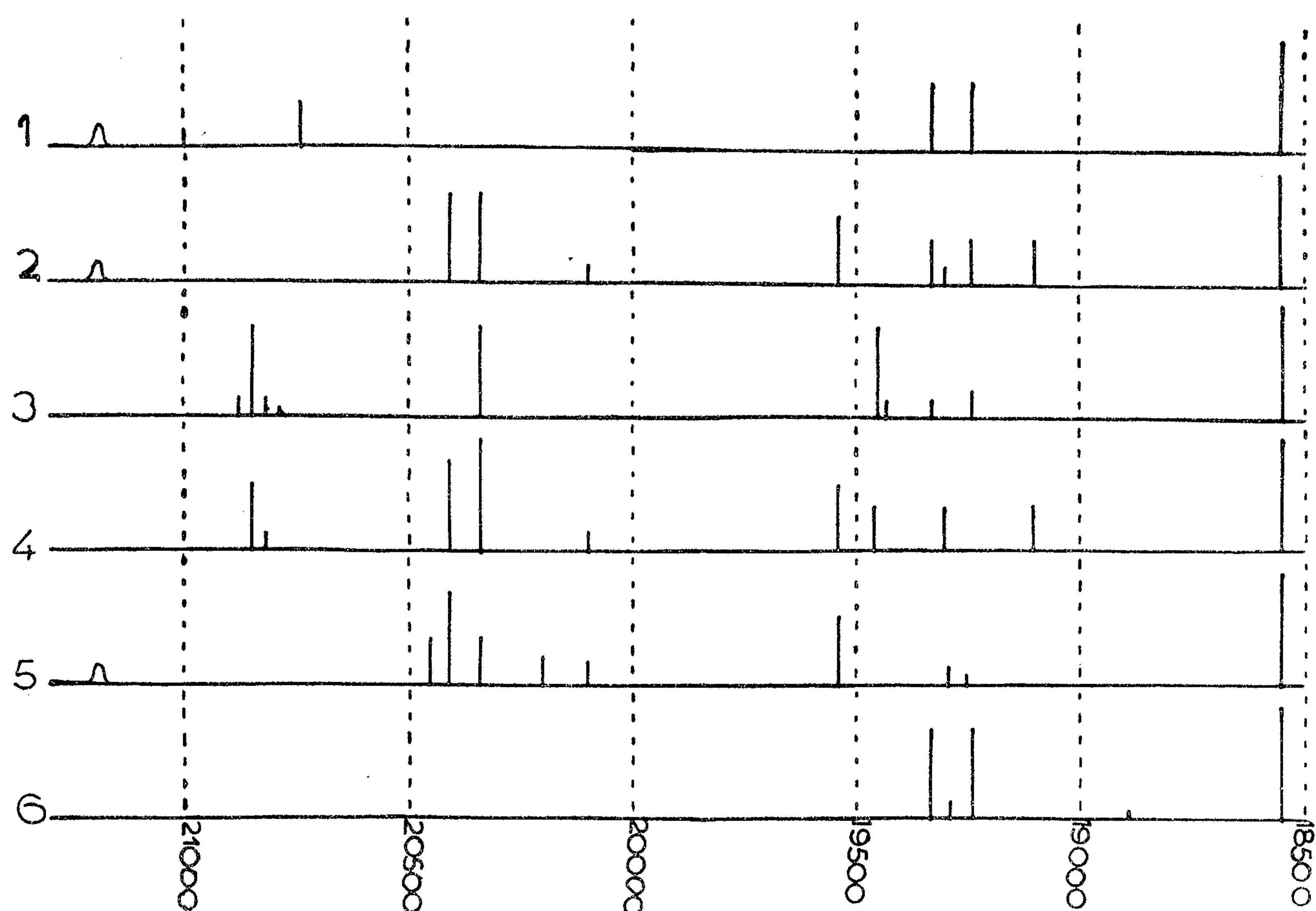
L'examen des spectres entraîne les deux remarques suivantes :

1° A l'exception de quelques rares raies communes, les spectres sont généralement différents.

2° Quel que soit l'échantillon polycristallin, le spectre commence

1500 cm^{-1} environ en avant (vers le violet) de la raie de plus haute fréquence obtenue avec le monocristal.

TABLEAU.

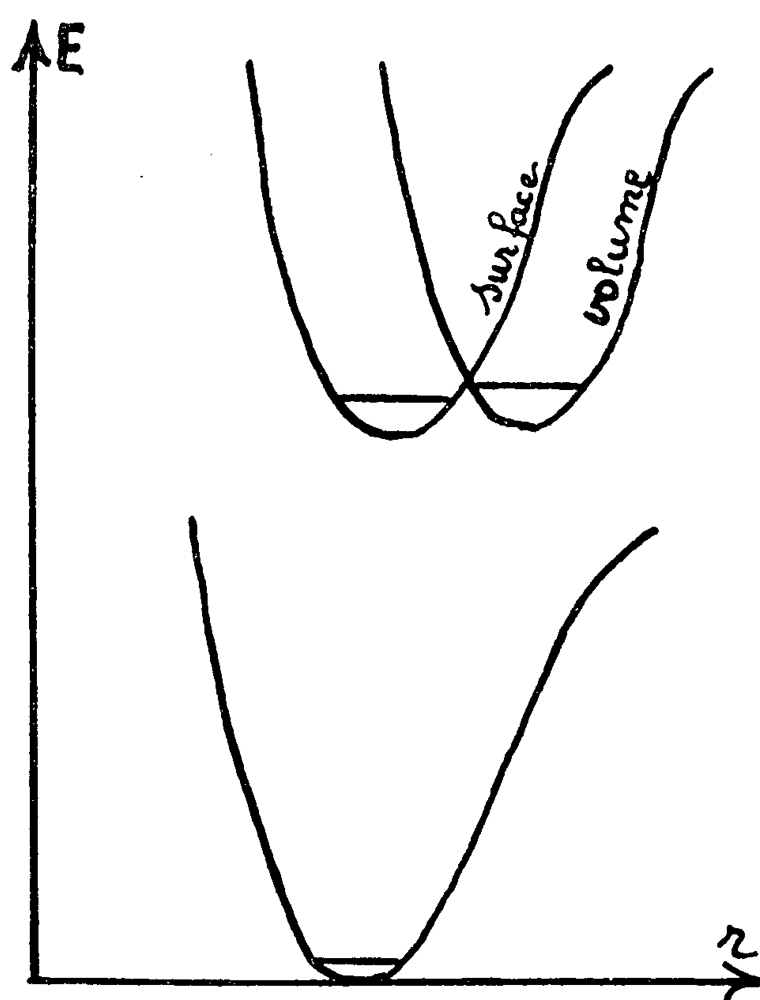


C'est la première fois, à notre connaissance, qu'on signale des spectres de surface et de volume différents en luminescence organique. Notons que ces résultats n'ont pu être obtenus que parce que les bandes d'absorption correspondant à la phosphorescence sont suffisamment faibles pour permettre à la lumière excitatrice de pénétrer profondément dans le cristal.

D'après la première remarque, on doit évidemment conclure que les molécules de naphtalène ne se trouvent pas dans le même état dans chacun des cas étudiés. On peut penser, par exemple, que les défauts de surface et les gaz occlus (O_2 surtout) jouent un rôle important sur la position de la surface de potentiel du niveau triplet excité; les deux valences libérées par la formation du biradical triplet [4] pouvant par exemple donner une molécule complexe avec l'oxygène. L'action de l'oxygène a d'ailleurs déjà été mise en évidence sur le rendement de phosphorescence [5] et sur la photoconductivité [6] qui est un phénomène strictement superficiel [7].

Il nous reste encore à expliquer pourquoi les spectres dus à la luminescence superficielle s'étendent plus loin vers le violet que les spectres dus au volume. On peut supposer, si l'on admet une seule transition dans

la région étudiée, que les molécules excitées n'ont pas la même forme à la surface et dans le volume. A l'intérieur du cristal, les molécules excitées auraient une forme quinoïdique vraie, c'est-à-dire dilatée par la rupture d'une double liaison ([4]), ([8]) et la courbe de potentiel serait décalée vers les grandes distances par rapport à celle du niveau normal. A la surface, au contraire, la présence d'oxygène complexé ramènerait les molécules à des dimensions plus voisines de celles du niveau normal et l'électron phosphorescent pourrait atteindre alors le niveau non vibrationnel de l'état normal. La figure suivante schématise cette hypothèse.



Ajoutons encore que l'introduction de phénomènes superficiels dans l'étude spectroscopique des substances aromatiques cristallisées obligera sans doute les organiciens à employer bientôt la terminologie adoptée en luminescence minérale (trappe, trous, défaut de réseau, etc.).

Remarquons enfin que les spectres d'absorption des cristaux purs sont toujours étudiés sur des échantillons extrêmement fins (l'épaisseur devant parfois être réduite à 0,1 μ). Les phénomènes superficiels sont alors prépondérants et il est probable que le phénomène que nous signalons (s'il s'applique aussi à l'absorption), s'ajoutant à la séparation des niveaux par effet Davydov ([9]), ([10]) peut compliquer encore un problème difficile à résoudre et très controversé.

([1]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1876.
([2]) Craig, *Rev. pure Appl. Chem. Australie*, 3, 1953, p. 207.
([3]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 938.

([4]) M. Kasha, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 401.
([5]) Karyakine et Térénine, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, ser. fiz., 13, 1949, p. 9.
([6]) A. T. Vartanyan, *Dokl. Nauk. U. R. S. S.*, 71, 1950, p. 641.
([7]) Lyons, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 220.
([8]) P. Pesteil et A. Zmerli, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 1079.
([9]) Davydov, *J. exp. theor. phys. U. R. S. S.*, 18, 1948, p. 210.
([10]) Craig, *J. Chem. Soc*,, 1955, p. 539, 2302 et 2309.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrographie infrarouge, entre* 300 *et* 4 000 cm^{-1} *des hydroxydes de cuivre et de vanadyle.* Note de Mme **Christiane Cabannes-Ott**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les hydroxydes de cuivre et de vanadyle donnent lieu à un spectre infrarouge très semblable entre 300 et 4 000 cm^{-1}. On a essayé de déduire les fréquences de vibration de valence, et de déformation plane et gauche, de OH, grâce à l'étude comparée de ces spectres et de ceux d'autres hydroxydes et deutéroxydes.

Nous avons préparé l'oxyde hydraté de vanadyle (IV) par la méthode de G. Gain ([1]). On obtient un produit rose auquel cet auteur attribuait la formule V_2O_4, $2H_2O$ ou $VO(OH)_2$. Nous avons étudié ce corps, à l'état de poudre, par spectrométrie infrarouge, entre 300 et 4 000 cm^{-1}, à l'aide d'appareils Perkin-Elmer 12 C, équipés soit d'un prisme de fluorure de lithium (2 000-4 000 cm^{-1}), soit d'un prisme de bromure de césium (300-600 cm^{-1}), et d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau et prisme de chlorure de sodium (600-2 000 cm^{-1}). Le tableau ci-dessous donne, en cm^{-1} les nombres, d'ondes des bandes d'absorption observées, de même que pour l'hydroxyde de cuivre, déjà partiellement étudié dans une Note précédente ([2]).

$VO(OH)_2$:

400 m 460 F 532 m 607 m 792 m 860 m 955 F——1620-1675 m 3276 F 3529-3566 F

$Cu(OH)_2$:

420 m 475 m 512 m 606 m 685 F 915 m————1375-1460 m————3312 F 3574 F

m, moyenne; F, forte.

On remarque l'analogie entre les spectres des deux produits.

Région 3 000-3 800 cm^{-1}. — *Hydroxyde de vanadyle.* — Cette région correspond aux vibrations de valence O—H. La double bande, très pointue, à 3 529-3 566 cm^{-1} étant attribuable aux groupements OH *libres* (probablement vibration symétrique et antisymétrique), l'absorption à 3 276 cm^{-1} devant correspondre à des groupements OH *liés*, par liaison hydrogène ([2]). On adoptera donc la formule $VO(OH)_2$, et non V_2O_4, $2H_2O$.

D'autre part, comme pour l'hydroxyde de cuivre ([2]), nous avons observé le premier harmonique de la vibration de valence OH *libre*, à 6 895 cm^{-1}, ce

qui donne pour la vibration fondamentale $\omega = 3803$ cm^{-1} et la constante d'anharmonicité $\chi = 0,03$.

Région 300-2 000 cm^{-1}. — *a. Hydroxydes de cuivre et de vanadyle.* — La bande observée à 955 cm^{-1} pour $VO(OH)_2$ doit être due au groupement VO, par comparaison avec le spectre du chlorure de vanadyle. Il reste donc, dans la région de 900 cm^{-1}, une bande d'absorption [860 et 915 cm^{-1} respectivement pour $VO(OH)_2$ et $Cu(OH)_2$]. Une autre bande se présente respectivement à 792 et 685 cm^{-1}. Aux plus basses fréquences, on trouve quatre bandes, vers 400, 460, 520 et 605 cm^{-1}.

b. Deutéroxyde de cuivre. — Nous avons préparé $Cu(OD)_2$ en maintenant, pendant quelques jours, $Cu(OH)_2$ en présence de D_2O. On observe le déplacement des bandes de vibrations de valence indiquant une deutération d'au moins 50 %. Il apparaît, en outre, deux nouvelles bandes, très nettes et fortes, à 565 et 385 cm^{-1}. Les autres sont plus douteuses.

c. Évolution de l'hydroxyde de vanadyle par vieillissement. — Comme l'avait remarqué Gain [1], le précipité rose évolue et devient vert. Nous avons enregistré le spectre infrarouge du produit ainsi obtenu après deux à trois mois : les bandes de vibration de valence OH ont pratiquement disparu, de même que celles de 860 et 792 cm^{-1}; il reste une bande de l'eau à 1600 cm^{-1}, et entre 300 et 600 cm^{-1} on ne trouve plus qu'une seule bande à 525 cm^{-1}.

d. Hydroxydes $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ *ne contenant que des groupements* OH *libres.* — Tous produisent, entre 300 et 600 cm^{-1}, une bande d'absorption vers 440 cm^{-1}, et certains une autre vers 360 cm^{-1}. $Cd(OH)_2$, qui ne donne pas lieu à la bande de 360 cm^{-1}, a été deutéré par échange, comme pour l'hydroxyde de cuivre. Il apparaît alors un épaulement vers 365 cm^{-1} qui nous semble correspondre au déplacement de la bande de 440 cm^{-1} (rapport des fréquences ν_{OH}/ν_{OD} d'environ 1,2).

Discussion. — L'interprétation des bandes de vibration de valence a été faite plus haut. Il reste donc à rechercher les bandes correspondant aux vibrations de déformation, H vibrant dans le plan XOH (δ_{OH}) ou hors de ce plan (γ_{OH}), X représentant Cu ou VO. La bande observée à 565 cm^{-1} pour $Cu(OD)_2$ correspond au déplacement de celle de 685 cm^{-1} pour $Cu(OH)_2$ (rapport des fréquences 1,21). Elle doit être attribuée à une vibration de déformation δ_{OH}, sans doute due à OH *libre*, la bande trouvée vers 900 cm^{-1} correspondant alors à OH *lié*. On n'observe pas la bande due à δ_{OD} lié, vers 700, mais on est gêné par une bande de la vaseline (utilisée pour homogénéiser la cuve), et par celle de 685 cm^{-1}.

La bande, observée à 385 cm^{-1}, pour $Cu(OD)_2$, pourrait correspondre à celle trouvée vers 470 cm^{-1} pour l'hydroxyde ($\nu_{OH}/\nu_{OD} = 1,22$), et par comparaison avec les résultats obtenus pour les autres hydroxydes, serait due à $\gamma_{OH\,libre}$. On pourrait alors peut-être attribuer à $\gamma_{OD\,lié}$ la bande de 605 cm^{-1}, celle due à $\gamma_{OD\,lié}$ étant difficile à observer par suite de la présence des bandes de 420

et 475 cm^{-1}. Nous écarterions la bande de 520 cm^{-1} qui persiste seule dans l'hydroxyde de vanadyle vieilli.

Nous ne pouvons actuellement rien dire sur les bandes de 400 et 520 cm^{-1}.

REMARQUES. — 1° On observe une absorption vers 1400 cm^{-1} pour $Cu(OH_2)$, vraisemblablement due à une légère carbonatation du précipité, vérifiée chimiquement.

2° La bande trouvée à 1620 cm^{-1} pour $VO(OH)_2$ doit être due à un peu d'eau, de même qu'un épaulement à 3400 cm^{-1}. Celle de 1675 cm^{-1} serait peut-être une bande de combinaison (792 + 860), elle disparaît en même temps que ces dernières, par vieillissement du précipité.

CONCLUSION. — Malgré la persistance de certaines incertitudes d'interprétation, nous avons montré que l'on pouvait observer pour les hydroxydes la vibration γ_{OH}, ce qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été mis en évidence. A. V. Stuart et G. B. B. M. Sutherland (3), ont étudié la vibration γ_{OH} dans les alcools. D'autres résultats sur la question seront publiés ultérieurement.

(1) *Comptes rendus*, **143**, 1906, p. 823 et **146**, 1908, p. 403; *Ann. Chim. Phys.*, [8], **14**, 1908, p. 224.

(2) C. CABANNES-OTT, *Comptes rendus*, **242**, 1956. p. 355.

(3) *J. Chem. Phys.*, **24**, n° 3, 1956, p. 559.

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE. — *Sur l'analyse des traces d'impuretés dans les gaz rares par excitation optique en ultra haute fréquence.* Note (*) de MM. **MARCEL SERVIGNE, PIERRE GUÉRIN DE MONTGAREUIL** et **DANIEL DOMINÉ**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Quelques recherches antérieures, mettant en œuvre la méthode des impulsions pour l'excitation optique des gaz en ultra-haute fréquence, ont le plus souvent visé la mesure globale (1), (2) ou sélective (3) du rayonnement émis. Les gaz ainsi examinés furent surtout les gaz rares, l'azote ou l'oxygène, plus rarement des mélanges, tel le néon à forte teneur en azote. Les impuretés étaient tenues pour gênantes, au reste difficiles à éliminer, ou simplement à caractériser.

C'est précisément sous l'angle de *l'analyse des traces d'impuretés* que l'excitation optique par décharges en ultra-haute fréquence est ici envisagée. La détection des impuretés des gaz rares, dans le domaine de 1 p. p. m. (une partie par million) constitue un problème actuel mais ardu, particulièrement en ce qui concerne les molécules symétriques, telles que H_2 ou N_2, inaccessibles à l'absorptiométrie infrarouge (l'oxygène est aisément dosé même à l'état de traces, par voie chimique). L'excitation en ultra-haute fréquence, qui révèle la présence de ces deux impuretés à faible teneur, présente quelques

circonstances favorables : absence d'électrodes qui pourraient être une cause de pollution des gaz, possibilité de canaliser le rayonnement excitateur sur toute longueur désirable, selon l'axe privilégié de l'observation photométrique, ce qui accroît par effet d'auto-absorption l'importance relative des émissions de faible intensité. Un avantage supplémentaire réside dans la stabilité de la décharge qui permet la détection directe, par suite spécifique, des traces de l'impureté visée.

Le procédé consiste à disposer une cellule, remplie sous faible pression (quelques millimètres à quelques centimètres de mercure) du gaz à analyser, sur le trajet d'une onde centimétrique engendrée par un magnétron et canalisée par une portion de guide d'ondes rectangulaire; à déterminer ensuite par voie spectrale la quantité de lumière spécifiquement émise. On opère, non pas en régime d'impulsions, mais en *régime continu*; le débit anodique moyen du magnétron (RK 5 609 Raythéon réglé sur 2 450 Mc/s) est maintenu assez faible (autour de 50 mA) pour réduire l'échauffement de la cellule.

Nous donnons, ci-après, la liste des « spectres ultimes » observés pour l'azote dans la série des gaz rares, en rappelant pour chacun de ces derniers la valeur des potentiels d'excitation métastables (V_m), et des potentiels d'ionisation (V_i). Les indications N_2 et N_2^+ portées sur le tableau représentent respectivement le deuxième système positif de N_2 (transition $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) et le système négatif de N_2^+ (transition $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$); entre parenthèses se trouve inscrite la valeur en eV de l'énergie de l'état le plus élevé (respectivement $C^3\Pi_u$ et $B^2\Sigma_u^+$) calculée pour le terme de vibration $v = 0$.

	V_m				
	1.	2.	V_i.	Spectre ultime de l'azote.	Longueur d'onde de la bande observée.
Hélium	19,7	20,5	24,5	N_2^+ (18,8)	3 914 Å
Néon	16,5	16,6	21,5	N_2^+ (18,8)	3 914 Å
Argon	11,5	11,6	15,8	N_2 (11,2)	3 998 Å
Krypton	9,9	10,5	14	N_2 (11,2)	4 059 Å
Xénon	8,3	9,4	12,1	N_2 (11,2)	4 059 Å

On voit que *l'énergie de l'état responsable de la transition observée pour la molécule d'azote se trouve la plus voisine, soit du potentiel d'excitation métastable* (hélium, argon), *soit du potentiel d'ionisation* (néon, xénon, krypton) du gaz rare principal. Ceci tendrait à confirmer l'hypothèse raisonnable qu'en matière d'excitation de traces, les chocs efficaces sont des chocs de deuxième espèce.

Dans un but analytique, nous retiendrons les longueurs d'onde, portées en dernière colonne, des têtes de bandes utilisables et choisies en raison de leur intensité; ces bandes sont également choisies pour leur bon isolement spectral, et c'est ainsi que, en vue d'accroître la sensibilité de la méthode, il peut être fait appel comme appareil dispersif au filtre interférentiel, beaucoup plus lumineux que le spectrographe et bien assez sélectif. Un tel filtre, centré par exemple

sur λ 3998 Å, élimine assez correctement les raies voisines λ 3943 et 4044 Å dues à l'argon et ne laisse subsister qu'un fond spectral aisément déduit. Une photocellule à vide associée à un tube électromètre double (Mazda) complète le dispositif photométrique.

Un point délicat est l'introduction aseptique du gaz à analyser dans la cellule où la pression, inférieure à la pression atmosphérique, doit rester constante. On y parvient grâce à l'association d'un circuit A, où le gaz issu de la bouteille chemine en légère surpression, et d'un circuit B, parfaitement étanche, où du gaz prélevé sur le circuit A *circule constamment* à travers la cellule d'analyse, entre deux dispositifs de perte de charge : l'un c est fixe (tube capillaire) et l'autre c' réglable (tube fendu longitudinalement et plongeant dans une cuve à mercure à niveau variable). Un piège p à azote liquide élimine toute trace de vapeur de mercure (*figure*).

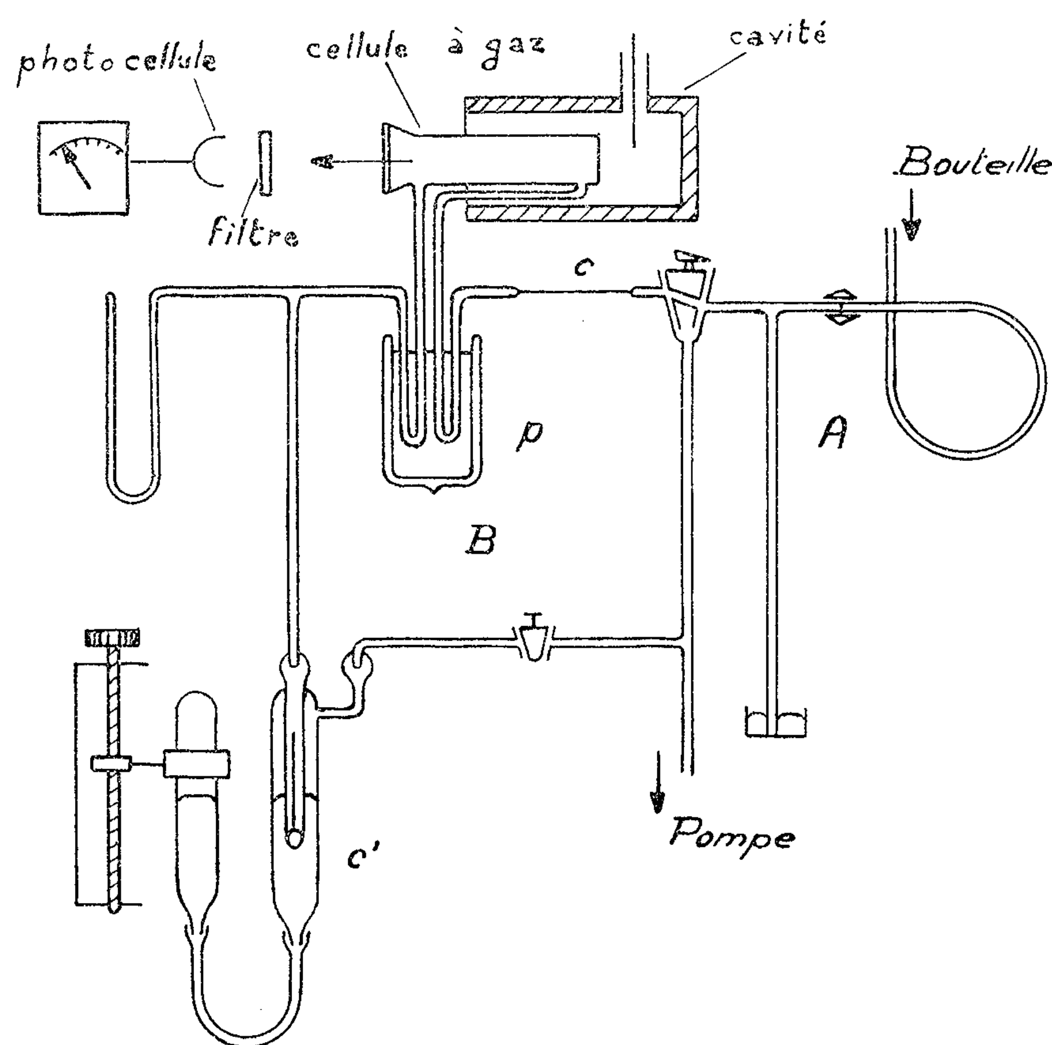


Schéma de l'appareil.

L'appareil est en état d'effectuer une analyse en quelques minutes avec une consommation de gaz inférieure à 100 cm³ ; rapidité et économie d'autant plus intéressantes que tout dosage doit s'effectuer par comparaison avec des gaz préalablement étalonnés par une méthode de référence.

Dans le cas de l'azote, la méthode de référence est l'absorption chimique sur mousse de titane, dont la limite de sensibilité est de 1 à 2 p. p. m. C'est également, pour l'azote dilué dans l'argon ou dans le néon, la limite accessible à la spectrométrie d'émission en ultra-haute fréquence.

On arrive à une sensibilité du même ordre pour les traces d'hydrogène, en visant la raie Hβ (λ 4861,3 Å).

Signalons enfin que la méthode est évidemment applicable à la mesure de beaucoup plus fortes teneurs pour les impuretés précédentes. Elle peut aussi s'adapter à d'autres problèmes que celui des impuretés dans les gaz rares.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) M. BAYET, *Rev. Scient.*, 89, 1951, p. 351-394.

(2) R. D. CRAIG et J. D. CRAGGS, *Nature*, 174, 1954, p. 367-368.

(3) I. EYRAUD, *Thèse*, Lyon, 1954.

FLUORESCENCE. — *Sur deux fluorescences de l'iodure de cadmium.* Note de M. **GABRIEL MONOD-HERZEN**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'iodure de cadmium, examiné en lumière de Wood, présente une faible fluorescence verte qui augmente très considérablement et vire au jaune par contact intime avec de l'iodure de plomb [1].

L'étude de ce phénomène est généralement faite en présence d'un excès d'iodure de plomb solide [2], ce qui empêche de préciser ses conditions. L'isomorphisme des deux sels permet d'obtenir des cristaux mixtes de composition variée se prêtant à cette étude.

Les solubilités des deux sels dans l'eau conservent leurs allures en cas de mélange des solutions : celle de l'iodure de cadmium est forte (voisine de 50 g de sel pour 100 g de solution saturée à 60° C) et varie peu avec la température (d'environ 1/15e entre 30 et 60° C) alors que celle de l'iodure de plomb est faible (d'environ 2/1000e à 60° C) et varie notablement avec la température (d'environ 1/2 entre 30 et 60° C). La concentration de l'iodure de plomb par rapport à l'iodure de cadmium a varié dans nos expériences à partir d'un maximum voisin de 4/1000e correspondant à une solution saturée à 60° C des deux sels.

On peut, avec quelques précautions, obtenir à partir de ces solutions trois catégories de cristaux :

a. la première ne se distingue pas de l'iodure de cadmium pur;

b. la seconde a une fluorescence jaune, mais faible; ce corps est stable, il se dissout et recristallise par évaporation sans subir de changements;

c. la troisième est fortement fluorescente en jaune, les cristaux se décomposent dans l'eau froide avec la précipitation d'iodure de plomb pulvérulent et la solution filtrée fournit par évaporation des cristaux de la deuxième catégorie.

Les cristaux de ce troisième type sont incolores et dépourvus d'inclu-

sions d'iodure de plomb visibles au microscope. La concentration de ce dernier sel peut y atteindre 5 % en poids.

On peut obtenir, dans un même amas cristallin, des cristaux des trois catégories et nous n'avons pas remarqué de fluorescence d'une qualité intermédiaire entre celles qui viennent d'être mentionnées. En particulier, si l'on pousse assez loin la dilution de l'iodure de plomb, on obtient par évaporation des plaques où la fluorescence (du deuxième type) est limitée à des plages peu nombreuses et bien séparées : ce phénomène est encore visible pour des rapports en poids de l'ordre de quelques millionnièmes.

Il faut tenir compte de la complexité de ces réactions quand on veut les utiliser comme moyen de détection du plomb : la méthode se prête particulièrement bien au cas où des particules de sels de plomb peu solubles sont dispersées dans un milieu insoluble différent (sables, roches, etc.) : chaque parcelle peut alors provoquer la forte fluorescence d'une couche d'iodure de cadmium beaucoup plus étendue qu'elle-même.

La présence de plomb solide n'est donc pas nécessaire à une forte fluorescence de l'iodure de cadmium. Celle-ci, comme nous l'avions suggéré, se présente sous deux types distincts correspondants à des portions différentes des iodures dans les cristaux.

(1) S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1023.
(2) S. Schlivitch et G. Monod-Herzen, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2071.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la dispersion de l'image latente dans les grains des émulsions nucléaires.* Note (*) de MM. **Pierre Cüer** et **Roger Schmitt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des expériences ont été effectuées pour essayer de trancher définitivement entre l'hypothèse des images internes et externes et celle de la dispersion différente de l'image superficielle dans les grains des émulsions nucléaires. On montre que seule la dispersion variable superficielle joue un rôle important. Une différence notable suivant la longueur d'onde infrarouge inactinique de post-exposition est reportée et interprétée.

En partant des résultats expérimentaux que nous avons exposés à Londres (1), nous avons cherché, ces trois dernières années, à réaliser un certain nombre d'expériences systématiques pouvant s'expliquer sans ambiguïté par une seule représentation phénoménologique de l'image latente dans les grains des émulsions nucléaires (2), (3).

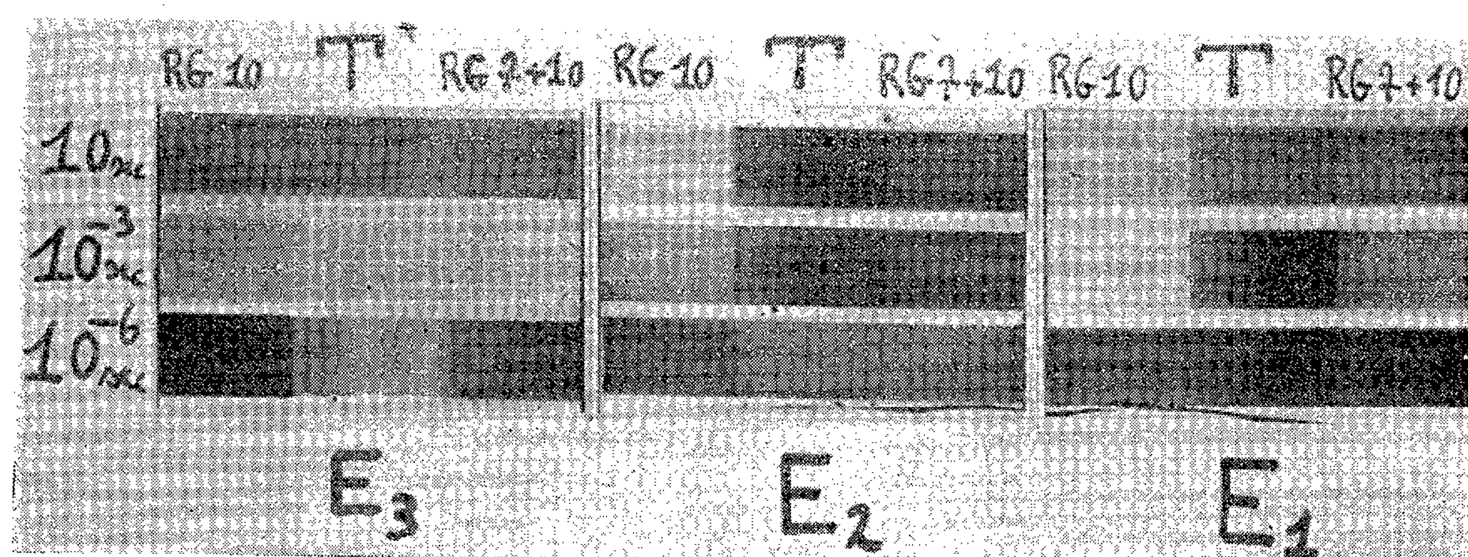
Par catégorie d'émulsion, trois facteurs essentiels ont été sélectionnés dans ce but : La nature de la radiation (ou le temps d'exposition pour les photons visibles) afin de faire varier la dispersion (ou l'importance de l'image interne); une post-lumination Herschel : si la dispersion joue un rôle important, nous

pouvons nous attendre à un effet de longueur d'onde, en raison de l'antagonisme existant entre la dispersion d'une partie de l'image et sa reconcentration en certains amas, moins nombreux mais plus importants. Cet antagonisme doit dépendre sensiblement de l'absorption des différents photons infrarouges suivant les dimensions des amas. L'utilisation de révélateurs non solvants rendus stables, après de nombreux essais, à potentiel de réduction variable, notamment à la limite du seuil d'oxydation, doit permettre dans l'hypothèse de la dispersion, de trier les amas selon leurs dimensions. Dans l'éventualité d'un rôle important des images internes et externes, l'usage de ces différents révélateurs rigoureusement « externes » devrait conduire à une gradation près, à un résultat relatif unique. Au contraire, dans l'hypothèse de la dispersion en surface, on espère pouvoir obtenir des résultats différents, même inverses, selon le pouvoir réducteur.

Pour clarifier cet exposé, nous discutons seulement ici le cas d'expositions à la lumière pour des temps s'étendant de 10 s (lumière normale) à 10^{-6} s (décharge dans l'air) en passant par 10^{-3} s (tube à gaz). Parmi les groupes d'émulsions étudiées, nous sélectionnons le cas de l'émulsion G_5 (la plus sensible aux particules et la moins discriminatoire). Les deux bandes Herschel d'effets différents sont obtenues à l'aide des filtres Schott R. G. 10 (bande passante λ mi-hauteur $\sim 0,75\,\mu$) et R. G. $10 + 7$ λmh $\sim 0,95\,\mu$. On a confirmé l'effet R. G. 10 par un filtre interférentiel GAB type B de $\lambda = 0,839\,\mu$. On a vérifié d'autre part que les radiations $\lambda > 1\,\mu$ ne jouaient aucun rôle pour cet effet. Parmi les révélateurs non solvants plus ou moins « critiques » pour notre propos, nous avons retenu comme standard la pyrocatéchine additionnée plus ou moins de carbonate de potassium et de bromure de potassium, de façon à obtenir des valeurs efficaces croissantes pour notre effet $E = E_{Ag} - E_{redox}$. Afin d'éviter l'effet d'épaisseur avec des révélateurs de recherche pas toujours tamponnés, nous avons opéré avec des émulsions minces [4] (5 à 10 μ) pour des séries d'émulsions s'étendant sur plusieurs années avec des résultats comparables pour un même type.

Les résultats indiqués par ces clichés sont nets. A condition d'opérer avec un révélateur à potentiel critique, on peut, par exemple, principalement avec R. G. 10, diminuer considérablement l'image due à la lumière normale et renforcer celle due à l'étincelle brève. Dans notre terminologie, l'image dispersée de l'étincelle, peu développable par un révélateur à seuil de développabilité assez élevé, s'est concentrée en un certain nombre d'amas grâce à une herschellisation appropriée à ses dimensions qui a dispersé en même temps les gros amas dus à la lumière ordinaire. Avec un révélateur à potentiel suffisant, l'effet est négatif même pour 10^{-6} s. Cet effet intéressant a reçu dans notre Laboratoire une application pratique importante en Physique corpusculaire pour distinguer nettement les gros amas dus aux particules α des amas plus dispersés produits par le rayonnement γ (et β) [5]. Cet effet est également

susceptible dans la technique photographique ordinaire d'applications variées (*cf.* appréciation de temps d'exposition court). L'effet différent, parfois opposé, de bandes infra-rouges proches est très visible sur les clichés.



Les trois plaques ont reçu des expositions actiniques (bandes horizontales) et des post-expositions inactiniques (lampe Mazda I. R. 250 W à 10 cm durant 3 mn, bandes verticales) identiques. Colonne verticale centrale T sans effet Herschel.
Seul leur développement diffère : $E_1 > E_2 > E_3$, E_2 (solution) $\sim$ 60 mV.

Les émulsions C_2, Kodak NT_2 et NT_4^6, selon nos conceptions, présentent des amas moins nombreux que la G_5, mais plus importants. Effectivement, il est plus difficile de disperser leur image qui est renforcée par tous ces traitements sauf pour la lumière ordinaire, pour R. G. 10 + 7. Ces résultats indiquent pour l'émulsion C_2 des possibilités discriminatoires nettement plus accusées que pour la G_5, ce que nous avons confirmé. Par contre, à l'aide de révélateurs plus puissants, non solvants (exemple : génol + acide ascorbique), l'effet est nettement négatif pour des mêmes intensités d'exposition. Selon nos idées, ces révélateurs développent la plupart des amas dont le bilan global par herschellisation est évidemment négatif. Ces résultats, interprétables seulement par l'hypothèse de la dispersion, ne figurent qu'un exemple dans une série de résultats à publier, tous compatibles seulement avec ce mécanisme. Dans les émulsions nucléaires, la dispersion variable de l'image superficielle représente donc le facteur prédominant pour toutes ces radiations.

Il ne faudrait pas tirer des résultats sur les étincelles très brèves, des conclusions simplistes sur le comportement des particules en général comme on le fait couramment dans la littérature. Par exemple, avec le révélateur E_1, l'effet très négatif pour l'étincelle et nul pour les β, est nettement positif pour les α. D'autres différences notables ont été également trouvées.

Beaucoup de conclusions antérieures sur la topographie de l'image latente dans les grains des émulsions nucléaires, notamment l'opposition classique entre lumière et particules nous semblent artificielles et doivent certainement être reconsidérées selon notre mécanisme de la dispersion superficielle variable en fonction de la répartition des germes initiaux de sensibilité dans les grains,

principalement à la surface, la nature de l'impression ou l'énergie dépensée par grain par les particules chargées.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) P. Cüer et R. Schmitt, *Proc. R. P. S. Cen. Conf. London*, 1953, p. 128.

(2) P. Cüer, *Rev. Scient.*, 9, 1946, p. 523; *Sc. et Ind. Photog.*, 18, 1947, p. 321; L. Winand, *Soc. et Ind. Photog.*, 19, 1948, p. 446; C. Haenny et M. Gailloud, *Mém. Suc. Vaud. Sc. Nat.*, 10, 1952, p. 271; E. Schopper, S. Magnan et W. Braun, *Proc. R. P. S. Cen. Conf. London*, 1953, p. 122.

(3) P. Cüer, *Sc. et Ind. Photog.*, 21, 1950, p. 161; *Photog. Sens* (J. W. Mitchell), 1950, p. 289.

(4) Préparées par C. Waller Ilford Limited.

(5) P. Cüer et H. Braun, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 486.

(6) Préparées par R. W. Berriman, Kodak Harrow Ltd.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles observations aux rayons* X *sur les phénomènes de pré-précipitation dans l'alliage* Al-Zn-Mg *à* 7 % *de* Zn *et* 3 % *de* Mg. Note (*) de M. **René Graf**, présentée par M. Maurice Roy.

Les phénomènes de pré-précipitation sont dus à des zones de forme sphérique, cohérentes avec la matrice et révertibles. Ce « durcissement à froid » se produit jusqu'à 100° tandis que le « durcissement à chaud », caractérisé par la précipitation de $MgZn_2$, commence dès 50°.

Dans une précédente Note (1) nous avions donné un aperçu d'ensemble sur les structures de revenu de cet alliage à diverses températures, et signalé l'existence de phénomènes de pré-précipitation. Nous avons cherché à préciser la connaissance de ces derniers, par une étude plus détaillée aux températures inférieures ou égales à 135°. Des diagrammes de diffusion centrale nous ont fourni quelques renseignements décisifs.

Après vieillissement à la température ordinaire, les diagrammes de diffusion centrale montrent l'existence d'un anneau très faible, que l'échantillon soit mono ou polycristallin. Par analogie avec les alliages Al—Ag (2) on peut interpréter ce fait par l'existence d'amas sphériques, plus riches en Zn que la solution solide, et entourés d'une coquille appauvrie en Zn. Le diamètre moyen de l'anneau correspond à 40 Å, qui est un ordre de grandeur de la taille de ces complexes. Sur les diagrammes de monocristaux on observe une diffusion autour de toutes les réflexions de la matrice; cela montre que dans les amas les atomes sont à peu près situés aux nœuds du réseau de la solution solide. Il y a donc cohérence entre la matrice et les amas, que l'on peut appeler des « zones ».

Le traitement de réversion (15 s à 200°) fait disparaître l'anneau de diffusion, donc provoque la dissolution des zones. Au cours d'un nouveau vieillissement à la température ordinaire elles réapparaissent, mais plus

lentement qu'après trempe. La courbe de dureté traduit bien ce retard, qui est de 24 h environ. Notons que la dureté après réversion (65 kg/mm²) reste supérieure à celle après trempe (59 kg/mm²).

A titre de comparaison, nous avons examiné dans les mêmes conditions un alliage Al—Zn à 10 % de Zn. On obtient également un anneau de diffusion, beaucoup plus intense et plus petit (120 Å). Cet anneau disparaît par le même traitement de réversion, mais ici l'alliage devient très mou (24 kg/mm²) et ne durcit ensuite qu'avec une lenteur extrême. La faiblesse relative de l'anneau de diffusion de l'alliage Al—Zn—Mg conduit à admettre que les zones ne sont pas constituées uniquement par des atomes de Zn : la densité électronique y est probablement abaissée par la présence d'atomes de Mg.

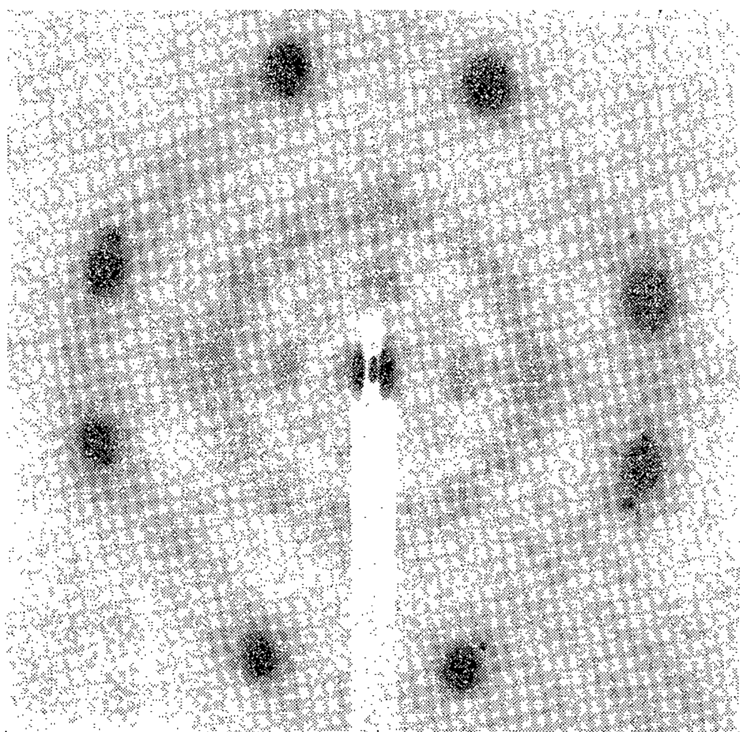


Fig. 1. — 2400 h à 20°.

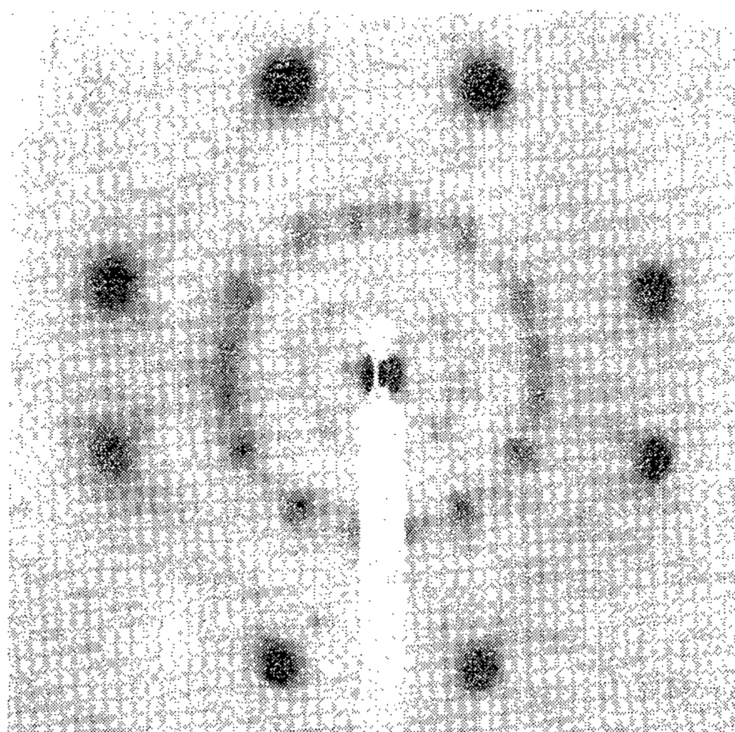


Fig. 2. — 120 h à 100°.

Les diffusions hors du centre traduisent l'organisation intérieure des zones. La figure 1 représente le diagramme obtenu avec un monocristal fixe, dont les plans (100) sont normaux au rayon incident moyen. Le fait essentiel semble être la présence de diffusions à l'endroit des réflexions interdites (100) de la matrice. Il montre que dans les zones les plans (100) successifs n'ont pas la même densité électronique : on a alternativement un plan riche et un plan pauvre en Zn, formant une surstructure. Les autres diffusions indiquent l'existence de surstructures dans d'autres directions, ou de différences par rapport à la structure de la solution solide. Rappelons que les diffusions hors du centre disparaissent par le traitement de réversion, ce qui prouve bien qu'elles sont liées à la présence des zones.

La figure de diffusion décrite ci-dessus est également observable jusqu'à 6 h à 50° ou 1 h à 75°. Dans ces limites de température et de temps on peut dire que l'alliage subit le durcissement à froid, caractérisé par la

formation de zones, cohérentes avec la matrice et révertibles. Au-delà de ces limites, le diagramme se modifie.

L'anneau de diffusion centrale reste visible jusqu'à 100°, bien que devenant moins net. Lorsque la température s'élève, le diamètre de l'anneau diminue, c'est-à-dire que la taille des complexes augmente. Sur les diagrammes de monocristaux, les taches (100) se fractionnent puis disparaissent, tandis que celles situées au voisinage du cercle (200) Al deviennent plus intenses et se déplacent. Après un traitement de réversion, ces dernières taches subsistent. A partir de 24 h à 100° on aboutit au diagramme représenté figure 2, sur lequel le traitement de réversion n'a pratiquement plus d'effet. Rappelons que nous avons interprété cette figure comme étant due à de très petits précipités de la phase $MgZn_2$, orientés par rapport à la matrice. Ainsi, aux températures comprises entre 50 et 100° on assiste à un remplacement progressif des zones par des précipités $MgZn_2$. Le diagramme apparaît alors comme la superposition des diffusions données par les zones et par les petits cristallites $Mg\,Zn_2$. Ces derniers constituent la fraction non révertible des ségrégations présentes dans la solution solide. Le durcissement à chaud, caractérisé par la précipitation de $MgZn_2$, commence donc dès 50°.

A 135° la diffusion centrale est très proche du faisceau direct. On peut alors calculer le rayon de gyration des particules en traçant la courbe ($\log i$, ε^2) (3) et en déduire leur diamètre en admettant qu'elles sont toujours sphériques : après 6 h à 135° par exemple, traitement qui correspond au durcissement maximum de l'alliage, on trouve 60 Å. Nous n'avons pas observé l'apparition de traînées, comme dans le cas des alliages Al—Ag (2) et Al—Zn (4). Dès le début du revenu à 135° les diagrammes de monocristaux sont identiques à celui que l'on obtient à 100°. On se trouve alors uniquement dans le domaine du durcissement à chaud.

La réversion des zones se produit également à 175°, mais elle est moins complète qu'à 200°. Il est remarquable qu'une température aussi élevée soit nécessaire pour la réversion. Cela montre que les zones sont très stables. Elles le sont toutefois moins que la phase $Mg\,Zn_2$, dont la germination est très facile, de sorte que cette phase se développe aux dépens des zones, même à des températures relativement basses. A 200° la précipitation de $MgZn_2$ est rapide, c'est pourquoi la durée du traitement de réversion doit être très limitée.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) R. GRAF, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1311.

(2) C. B. WALKER et A. GUINIER, *Acta Metall.*, **1**, 1953, p. 568.

(3) A. GUINIER et G. FOURNET, *Small angle scattering of X-rays*, Wiley, New-York, 1955.

(4) A. GUINIER, *Mesures*, **11**, 1946, p. 382.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *La vitesse de cristallisation d'une solution saline est proportionnelle à la sursaturation.* Note de MM. **André Chrétien** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Louis Hackspill.

On apporte la preuve expérimentale que la vitesse de cristallisation varie linéairement avec la sursaturation, et l'on explique les divergences souvent observées par une action perturbatrice due à une désagrégation partielle du sel déposé sur les germes introduits, ce qui produit des germes secondaires.

Une étude antérieure avec ClK et ClNa, nous a conduits à distinguer deux facteurs essentiels de la vitesse de cristallisation d'une solution aqueuse sursaturée : surface des germes introduits et sursaturation. Depuis, une longue série d'expériences entre 25 et 30°, suivant les cas, et avec notre technique par enregistrement photographique (1), faite avec d'autres sels :



$$NO_3K - NO_3Na - ClO_3Na - NO_3(NH_4),$$

et en variant les conditions de la cristallisation, nous permet de préciser les phénomènes. Voici notre conclusion :

I. La vitesse de cristallisation est proportionnelle à la surface des germes et à la sursaturation.

La surface des germes est fixée d'une manière précise : le sel utilisé pour cet ensemencement a en effet une granulation connue et chaque lot de germes est pesé.

II. Les auteurs sont en désaccord sur l'influence de la sursaturation. Il s'agit de savoir si la vitesse de cristallisation est proportionnelle à ce facteur (Wildermann) (2) ou à son carré (Marc) (3). De plus, pour un même auteur, certains sels suivent apparemment la première de ces lois, ou la seconde selon les conditions (Jenkins) (4).

Ainsi, la vitesse de cristallisation de NO_3Na est proportionnelle à la sursaturation; il en est de même pour ClO_3Na. Au contraire, celles de NO_3K, $NO_3(NH_4)$, ClK, sont apparemment proportionnelles au carré de la sursaturation; mais si la sursaturation est limitée à 0°,5 environ, au plus, au lieu de 1 à 3° couramment, on retrouve la loi linéaire. Certains sels présentent donc une anomalie à ce point de vue, mais cette anomalie disparaît si la sursaturation est choisie suffisamment faible. Ce sont les sels qui cristallisent rapidement. Dans ce cas, le réseau cristallin construit trop vite est peu cohérent; le sel qui a cristallisé sur le germe s'en détache spontanément, au moins en partie, et crée de nouveaux germes. La surface qui intervient effectivement dans l'expression de la vitesse de cristallisation est ainsi accrue du fait de la multiplication des germes et d'autant plus que la sursaturation est plus élevée. Cette dernière intervient alors à une puissance supérieure à 1, qui peut dépasser 2. Nous

avons de fait observé un effet de la sursaturation supérieur au carré avec NO_3K en réalisant de très fortes sursaturations, allant jusqu'à 4° (*fig.* 1). (L'ordonnée représente une grandeur proportionnelle à $\sqrt{v}$, v vitesse de cristallisation.)

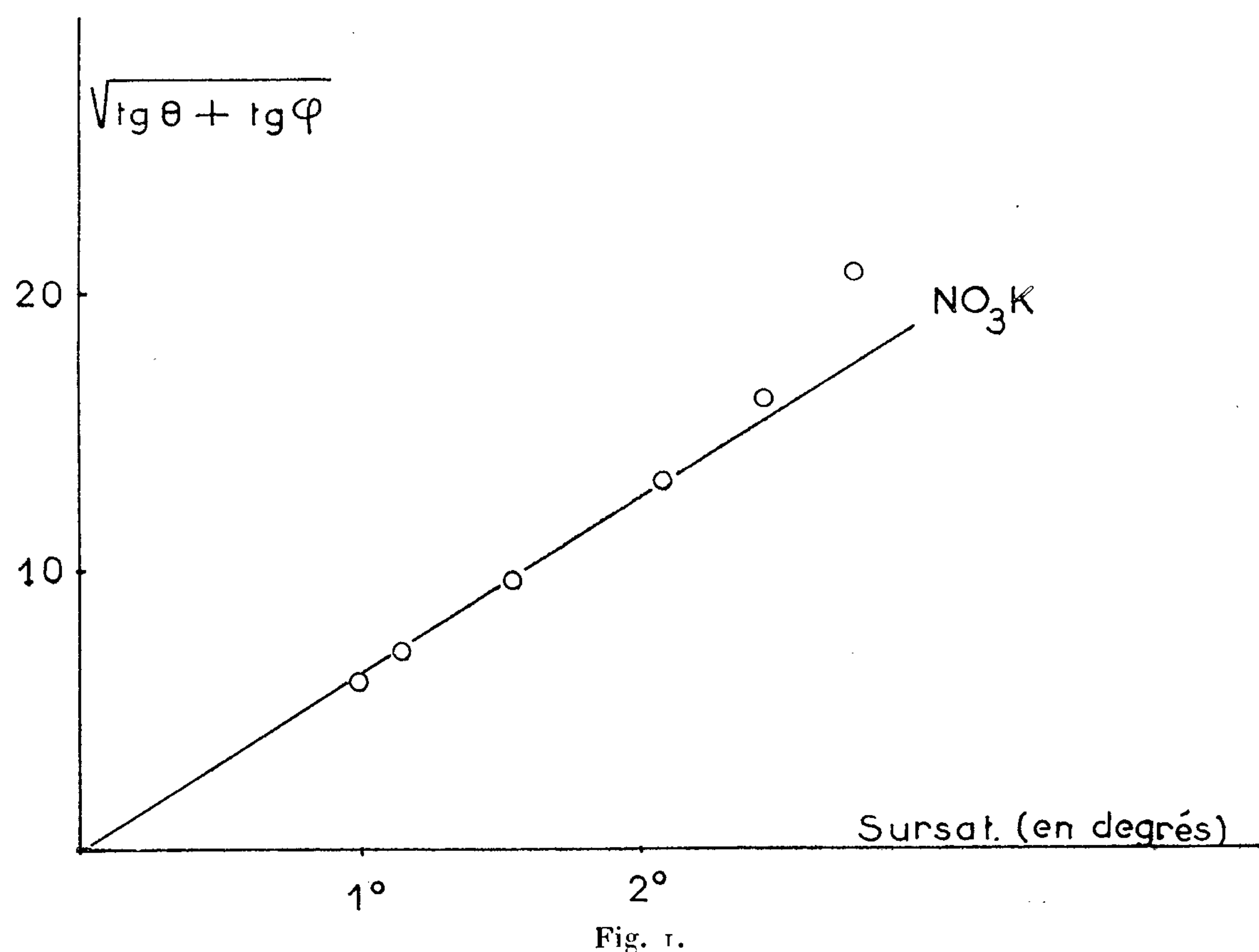


Fig. 1.

Voici les preuves expérimentales de cette interprétation; elles sont observées si la sursaturation est suffisante :

— la sédimentation du sel après cristallisation par amorçage manifeste deux lots de cristaux, respectivement grossiers et très fins. Ces derniers correspondent aux cristaux détachés au cours de la cristallisation, ils ont mûri relativement peu et se déposent de 60 à 100 fois plus lentement que les premiers. Des photographies sous microscope distinguent les gros amas cristallins formés autour d'un germe primitif et de fins cristaux qui en ont été détachés;

— la courbe température-temps enregistrée photographiquement lors de la cristallisation présente deux types : le début de la cristallisation est marqué par une cassure franche unique (*fig.* 2*a*); c'est toujours le cas pour NO_3Na et ClO_3Na, pour NO_3K, ClK, et NO_3NH_4 avec une très faible sursaturation. La cassure est remplacée par une courbure plus ou moins nette (*fig.* 2*c*), c'est le cas pour NO_3K, ClK, et NO_3NH_4 avec une sursaturation de 1°, au moins. Dans ce cas, si l'on n'y prend pas garde, au lieu de la tangente à l'origine T, qui seule est correcte pour déterminer la vitesse de cristallisation, on prendra la tangente R au maximum de la pente qui entraînera la proportionnalité au carré. Le cas intermédiaire (*fig.* 2*b*) se rencontre aussi pour NO_3K, ClK, et NO_3NH_4. Les deux tangentes sont alors distinctes si la sursaturation est

moyenne. La première, T, correspond à la cristallisation sur les germes introduits, la deuxième, R, à la cristallisation après formation de germes secondaires.

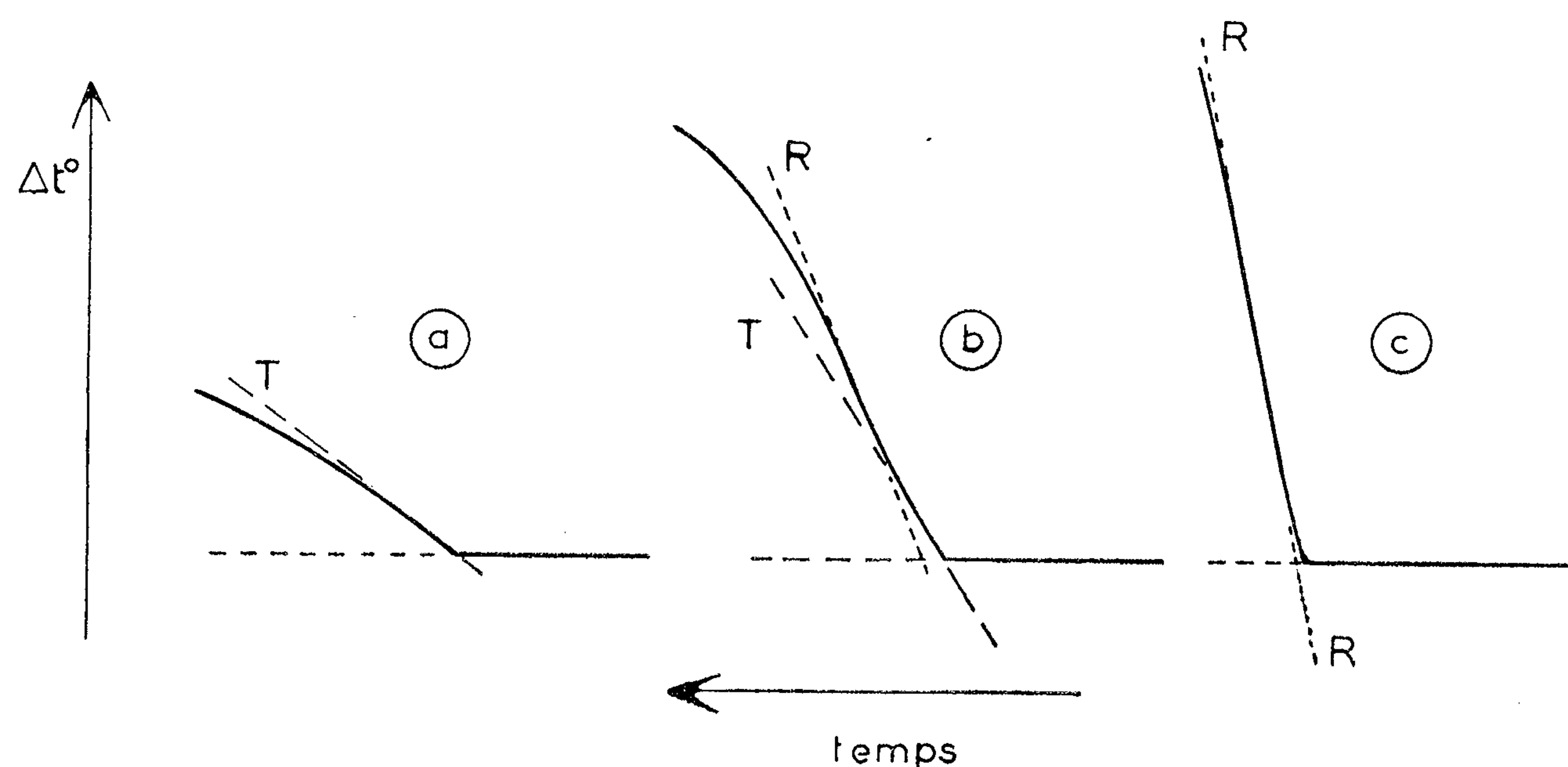


Fig. 2.

Nos recherches semblent donc régulariser une question qui était très controversée. Elles établissent la vraie forme de la variation de la vitesse de cristallisation avec la sursaturation et apportent la preuve expérimentale de l'influence perturbatrice, dans certains cas, de germes secondaires détachés du sel qui a déjà cristallisé sur le germe primaire.

(1) A. Chrétien, J. Heubel et P. Trimole, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 814.
(2) Wildermann, *Z. phys. Chem.*, **30**, 1899, p. 342.
(3) Marc, *ibid.*, **67**, 1909, p. 470.
(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1925, p. 903.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude polarographique de composés β-dicarbonylés hétérocycliques.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet** et **René Dabard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les cycles β-dicarbonylés à 5 ou 6 atomes apparentés au phtalimide sont réductibles à l'électrode à gouttes si les deux carbonyles sont conjugués avec la double liaison d'un cycle aromatique. La réduction polarographique des phtalimides N-alcoylés substitués dans le cycle aromatique suit les lois de la substitution nucléophile.

L'un de nous a signalé récemment (1) le comportement polarographique des phtalimides substitués dans le cycle aromatique. La recherche du processus de réduction nécessite l'étude systématique des composés β-dicarbonylés apparentés au cycle du phtalimide. Dans ce but nous avons étudié un certain

nombre de composés du type (I) dans lequel A peut être NH, NR ou S et B un chaînon à deux ou trois atomes.

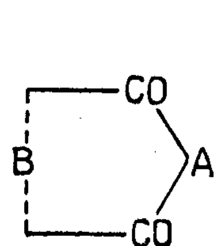
Cycles à cinq atomes. — Les phtalimides N-substitués (II, A=NR, X=H) et le sulfure de phtalyle (II, A=S) présentent les mêmes caractéristiques polarographiques que le phtalimide ([1]) : vague à 2F en milieu acide avec scission en deux vagues à 1F au-delà de pH5. Les potentiels de demi-onde pour quelques composés sont indiqués ci-après [$E_{1/2}$ en volts (E. C. S.) en valeur absolue, alcool à 50 %).

A.		NH.	S.	$N-C_2H_5$.	$N-C_6H_5$.	$N-C_{10}H_7(\alpha)$.	N—Br.
pH 2		0,90	0,70	0,92	0,86	0,87	0,94
pH 7,9	1re vague	1,16	0,88	1,21	1,20	1,20	1,18
pH 7,9	2e vague	1,36	1,08	1,36	1,39	1,38	1,40

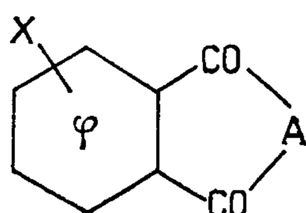
La substitution à l'azote n'apporte qu'une influence très faible sur le potentiel de demi-onde. En milieu acide ce potentiel croît (en valeur absolue) dans l'ordre : β-naphtyl $< C_6H_4.CH_3p \leqq C_6H_5 <$ α-naphtyl $\leqq$ (CH_3; H; C_2H_5; $CH_2C_6H_5$; $C_6H_4CH_3o$) $<$ Br.

Les substituants-M facilitent donc la réduction, mais cet effet disparaît si l'encombrement est suffisant pour modifier la planéité de la molécule. En milieu alcalin l'absence de réversibilité et l'apparition de la scission rend illusoire toute comparaison précise.

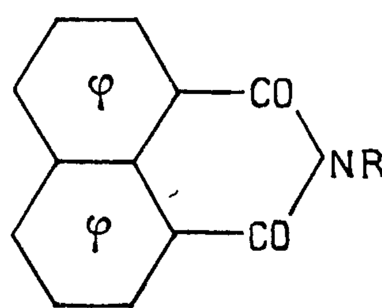
Par contre la réduction du sulfure de phtalyle ([2]) est nettement plus facile que celle du phtalimide. Parallèlement ce composé s'hydrolyse beaucoup plus vite que le phtalimide. Ces deux résultats peuvent s'interpréter en remarquant que les deux processus relèvent du type *nucléophile* ([3]).



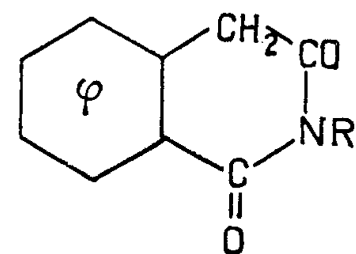
(I)



(II)



(III)



(IV)

Phtalimides N-alcoylés substitues dans le cycle aromatique (II, A = NR). — Ces phtalimides, synthétisés récemment ([4]), ont été polarographiés à 8 pH différents en solution hydroalcoolique à 10 % d'alcool. La différence entre le potentiel de demi-vague du dérivé N-méthylé et celui du dérivé N-éthylé correspondant n'excède jamais 0,02 V, et les résultats sont en tous points comparables à ceux obtenus antérieurement pour les dérivés non alcoylés. Dans tous les cas (sauf pour les dérivés hydroxylés en 3) la scission habituelle apparaît

vers pH 6. L'incrément $\Delta E_{1/2X}$ est pratiquement indépendant de la position de X et de la nature de R. Dans les quatre séries étudiées les substituants — I facilitent en général la réduction, et les substituants + M la rendent plus difficile. $E_{1/2}$ (en valeur absolue) croît dans l'ordre :



pH 2 : $I \leqq Br \leqq Cl < NHCOC_6H_5 < NHCOCH_3 \leqq H \leqq NH_3^+ < OH < NO_2$;
pH 9 : $I \leqq Br \leqq Cl \leqq NHCOCH_3 < H < NH_2 < O^-$.

La place occupée par NO_2 montre que, dans ce cas, la réduction du carbonyle se fait sous l'influence de NH_2 (produit de réduction de NO_2) et non sous l'influence directe du groupe nitré. A un pH donné on vérifie approximativement la relation de Hammett : $\Delta E_{1/2X} = \rho' \sigma_X$, mais la valeur de ρ' est un peu plus grande en milieu alcalin qu'en milieu acide ($\rho' = 0,20$ V, à pH 2 et $\rho' = 0,26$ V à pH 7,9). La relation thermodynamique : $\rho' = 2,3(RT/nF)\rho$ reliant ρ' et le paramètre ρ affecté aux constantes d'équilibre ([5]) permet de prévoir le sens de cette variation et de calculer ρ($\rho = 6,7$ à pH 2 pour $n = 2$).

Cycles à six atomes. — Les naphtalimides (III, R = H, CH_3 et C_6H_5) sont réductibles en deux stades correspondant sensiblement chacun à 1 F. Pour ces imides on observe la scission dès pH 2 et, en milieu alcalin, la séparation des vagues est beaucoup plus accentuée que pour les phtalimides, ainsi que le montrent les valeurs suivantes (solution hydroalcoolique à 50 %).

pH	2.		7,9.	
	1re vague.	2e vague.	1re vague.	2e vague.
Naphtalimide	0,94	1,09	1,14	1,53
N-méthylnaphtalimide	0,96	1,08	1,18	1,56

Il faut sans doute attribuer ce résultat à l'accroissement relatif de la stabilisation par résonance du radical libre envisagé comme stade primaire de la réduction. Par contre les homophtalimides (IV) ne sont pas réductibles dans les conditions utilisées. Il apparaît donc que la conjugaison des deux carbonyles d'une imide avec les doubles liaisons d'un cycle est une condition nécessaire pour que l'on puisse observer une vague polarographique dans la zone accessible.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) J. Tirouflet, R. Robin et M. Guyard, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 571.

(2) Graebe et Zschokke, *Berichte*, 17, 1884, p. 1175.

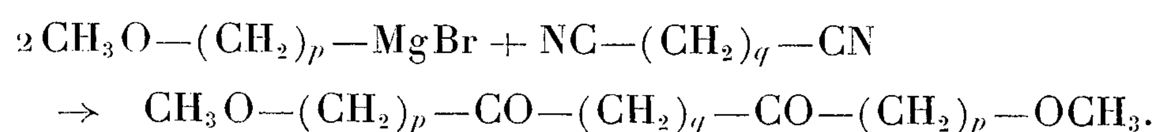
(3) J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 274.

(4) J. Tirouflet et R. Dabard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 916.

(5) P. Souchay, *Proc. of the Sixth Meeting of the Int. Com. of Elect. Therm. and Kinetics*, p. 443 (Poitiers, 1954).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques diméthoxyalcanes à longue chaîne.* Note (*) de Mme **Mathilde Fritz-Brini** et M. **Noël Hamaide**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant la série des synthèses de longues chaînes aliphatiques normales [1], [2], nous avons mis au point une méthode fournissant des ω-diméthoxyalcanes, basée sur la réaction de Blaise, en faisant réagir des dérivés organomagnésiens ω-méthoxylés sur des dinitriles.



$$2\,CH_3O{-}(CH_2)_p{-}MgBr + NC{-}(CH_2)_q{-}CN \rightarrow CH_3O{-}(CH_2)_p{-}CO{-}(CH_2)_q{-}CO{-}(CH_2)_p{-}OCH_3.$$

Les dicétones obtenues sont réduites par la méthode de Clemmensen et fournissent les composés $CH_3O{-}(CH_2)_{q+2p+2}{-}OCH_3$.

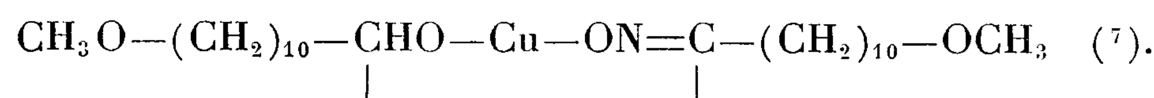
Nous avons utilisé le dinitrile tétracosanedioïque ($q = 22$), que nous avons obtenu par synthèse à partir de l'acide bromoundécylique. Son ester méthylique, traité par le méthylate de sodium, fournit l'ω-méthoxyundécylate de méthyle. La condensation réductrice par le sodium divisé conduit à l'acyloïne correspondante $CH_3O{-}(CH_2)_{10}{-}CO{-}CHOH{-}(CH_2)_{10}{-}OCH_3$.

Celle-ci, réduite d'après Clemmensen, fournit le diméthoxydocosane. Par ébullition prolongée avec l'acide bromhydrique acétique, on obtient le dibromure et, de là, le dinitrile. L'ensemble de ces réactions est une variante de la méthode de Ruzicka et de Prelog [3], [4].

Les magnésiens utilisés correspondant à $p = 5$ et $p = 6$, on obtient les bromométhoxyalcanes par réaction du méthylate de sodium sur les dibromures correspondants avec des rendements de 50 à 60 % [5], [6].

Diméthoxy-1.22 docosanedione-11.12 $C_{24}H_{46}O_4$: Cette dicétone se trouve toujours dans l'acyloïne brute. Elle s'en sépare par cristallisation fractionnée dans le méthanol. Elle cristallise en paillettes jaune-pâle, fondant à 66-67°, et forme une dioxime, F 96-97°.

Diméthoxy-1.22 docosanone-11 *ol*-12 $C_{24}H_{48}O_4$: Cette acyloïne est isolée par recristallisation dans le méthanol et fond à 60°. Le rendement de l'opération est de 53 %. L'acyloïne donne une oxime qui, versée dans une solution bouillante de SO_4Cu, donne un précipité noir et visqueux, qu'on ne peut pas recristalliser faute de solvant. Un dosage de cuivre montre qu'il s'agit de



$$CH_3O{-}(CH_2)_{10}{-}CHO{-}Cu{-}ON{=}C{-}(CH_2)_{10}{-}OCH_3$$ [7].

Diméthoxy-1.22 docosane $C_{24}H_{50}O_2$: Il s'obtient par réduction de l'acyloïne, pure ou mélangée de dicétone, avec un rendement de 95 % ; il fond à 53°.

Dibromo-1.22 docosane $C_{22}H_{44}Br_2$: Le rendement est de 80 % en pro-

duit cristallisé dans le méthanol et fondant à 72°, en accord avec les auteurs suisses ([4]).

— Dicyano-1.22 docosane $C_{24}H_{44}N_2$: Rdt 95 %, F 76-77°; en accord avec les auteurs suisses ([4]).

— Diméthoxy-1.34 tétratriacontanedione-6.29 $C_{36}H_{70}O_4$: Le produit brut de l'action du magnésien sur le dicyano-1.22 docosane est recristallisé dans le benzène et purifié par chromatographie sur alumine. Rdt 42 % ; F 100°. Dioxime F 69°.

— Diméthoxy-1.34 tétratriacontane $C_{36}H_{74}O_2$: Il s'obtient par réduction prolongée de la dicétone précédente. Il est purifié par recristallisation dans le benzène et par chromatographie sur alumine. Rdt 75 % ; F 75°.

— Diméthoxy-1.36 hexatriacontanedione-7.30 $C_{38}H_{74}O_4$: Rdt 39 %, F 101°. Dioxime F 72°

— Diméthoxy-1.36 hexatriacontane $C_{38}H_{78}O_2$: Rdt 72 % ; F 78°.

(*) Séance du 4 juin 1956.

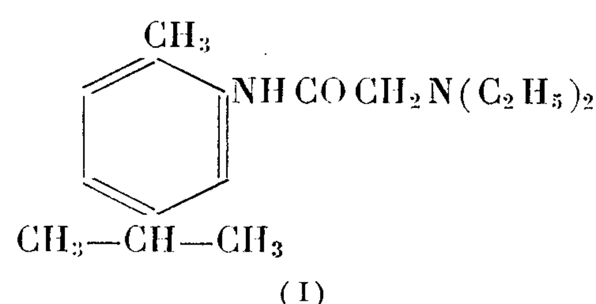
([1]) Brini, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 339.
([2]) Kirrmann et Berschandy, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 991.
([3]) Ruzicka, Plattner et Widmer, *Helv. Chim. Acta.*, 25, 1942, p. 607.
([4]) Günthard, Heinemann et Prelog, *Helv. Chim. Acta.*, 36, 1953, p. 1147.
([5]) Drake et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1537.
([6]) Harrower, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2054.
([7]) Feigl, *Ber.*, 58, 1925, p. 2296.

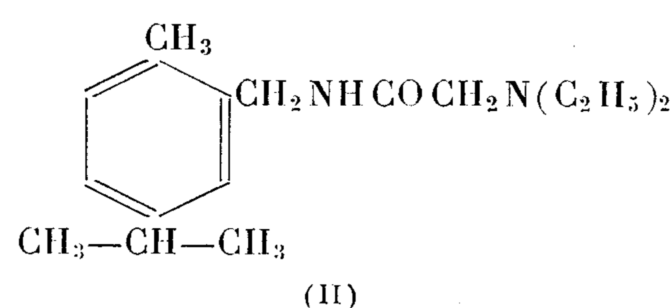
CHIMIE ORGANIQUE. — *Anesthésiques locaux dérivés du* p-*cymène diéthylaminoacétylcarvacrylméthylamine.* Note (*) de MM. **Bjarne Samdahl** et **Leif-Victor Oppedal**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Poursuivant nos recherches sur des anesthésiques locaux, dérivés du *p*-cymène, produit secondaire de notre industrie de la cellulose, nous avons préparé et fait essayer biologiquement la diéthylaminoacétylcarvacrylméthylamine. Nous décrivons la préparation et les propriétés de ce composé.

Pendant la guerre l'un de nous ([1]) a essayé de préparer des dérivés médicamenteux à partir du *p*-cymène, produit secondaire de notre industrie de la cellulose. A la suite de ces recherches nous avons préparé quelques anesthésiques locaux ([2]). Parmi ces derniers, la diéthylaminoacétylcarvacrylamine (I) possède une activité anesthésique deux fois supérieure à celle du chlorhydrate de cocaïne, mais par injection sous-cutanée chez le lapin, ce corps provoque des nécroses nettes. Nous avons alors pensé qu'on pourrait sans doute obtenir des produits plus intéressants en s'adressant, non plus à la série de l'aniline, mais à celle de la benzylamine.

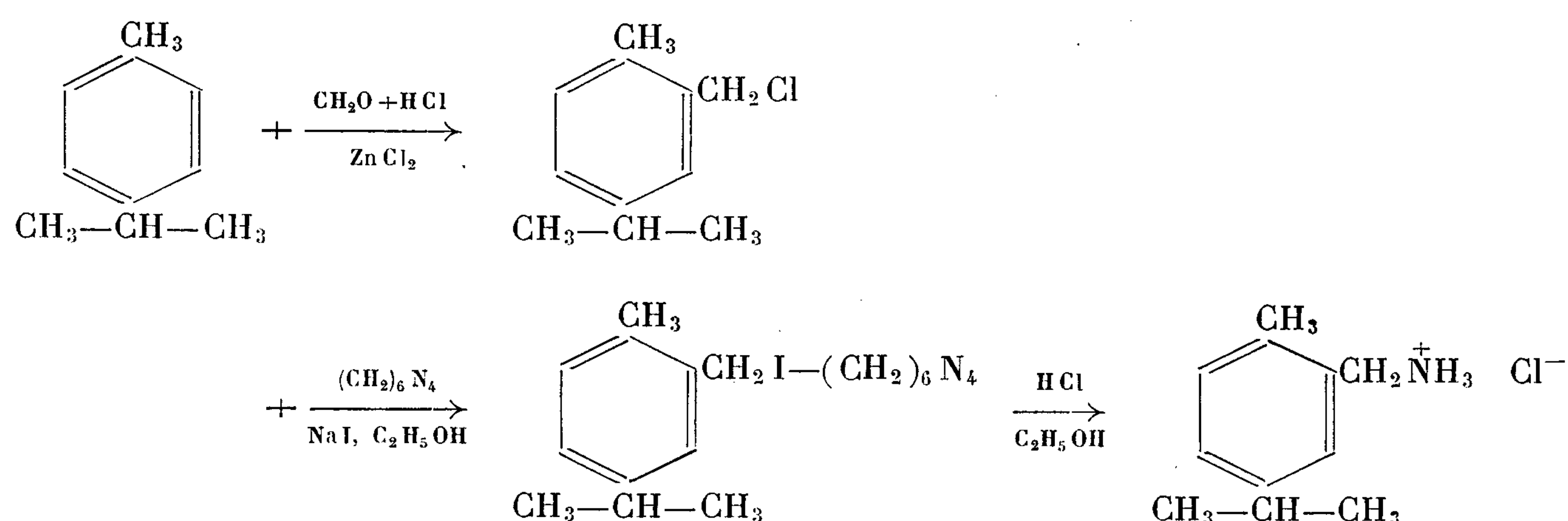
C'est pour cette raison que nous avons préparé la diéthylaminoacétylcarvacrylméthylamine (II).





Il ressort des essais préliminaires que ce corps possède en effet une action anesthésique très forte et qu'il n'est que très légèrement nécrosant. Sa toxicité est assez faible (dose : léthale 50) $DL_{50} = 10$ mg pour une souris de 20 g. Ces essais biologiques ont été effectués par M. Montézin à l'Institut Pasteur à Paris.

Pour réaliser la synthèse du produit en question nous sommes partis du dérivé chlorométhylénique du *p*-cymène, préparé selon la méthode de Blanc ([3]). Puis nous avons transformé ce dérivé chloré en amine primaire, en suivant à peu près le mode opératoire qu'ont indiqué A. Galat et G. Elion ([4]) pour la préparation des autres amines primaires.



Le chlorure de la carvacrylméthylamine se présente sous forme de cristaux incolores, F 158-160° corr. sous décomposition. Titré par de la soude 0,10 N en présence d'éther (phénol-phtaléine), trouvé : 99,93 %.

En faisant réagir la base, dissoute dans l'éther sec, avec du chlorure de chloroacétyle, nous avons obtenu la chloroacétylcarvacrylméthylamine en rendement presque théorique. L'introduction du groupement diéthylaminé n'a pu être réalisée par les méthodes que nous avons utilisées pour la préparation du dérivé correspondant de la carvacrylamine. Après avoir essayé plusieurs modes opératoires, nous avons réussi à préparer le produit cherché par traitement de la chloroacétylcarvacrylméthylamine avec un grand excès de diéthylamine dans des conditions bien déterminées. Rdt 93 %, É 191-194°,5 sous 8 mm, liquide incolore qui se prend

en masse cristalline instantanément. Trouvé par titration électrométrique : 99,72 %.

Après recristallisation dans l'éther de pétrole, F 66-67° corr. La diéthylaminoacétylcarvacrylméthylamine forme de petites aiguilles incolores, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et les autres solvants organiques ordinaires. Base assez forte, qui donne facilement des sels hydrosolubles; mais les différents sels que nous avons préparés jusqu'à présent ne sont que difficilement cristallisables.

La préparation de toute une série de dérivés du dit produit est à l'étude.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) B. SAMDAHL, *Dansk. Tidsskr. F. Farmaci*, 20, 1946, p. 183.

(2) B. SAMDAHL, G. GJERSTAD et E. RYDSTROM, *Ann. Pharm. Fr.*, 12, 1954, p. 125.

(3) G. BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 318.

(4) *Amer. Chem. J.*, 61, 1939, p. 3585.

MINÉRALOGIE. — *La hibonite, nouvelle espèce minérale.* Note (*)
de MM. **HUBERT CURIEN, CLAUDE GUILLEMIN, JEAN ORCEL** et
Mlle **MICHELINE STERNBERG**, transmise par M. Charles Mauguin.

Étude minéralogique et cristallographique d'un minéral nouveau de formule [(Ca, T. R.) (Al, Fe^{+3}, Ti, Si, Mg, $Fe^{+2})_{12}O_{19}$]. La structure atomique est identique à celle de la magnétoplumbite.

Cette espèce a été découverte par M. P. Hibon, dans un gîte alluvionnaire à Esiva, région de Fort-Dauphin, Madagascar. M. Hibon transmit ses échantillons à M. Béhier, minéralogiste du Service des Mines, qui, trouvant au minéral des propriétés inconnues nous le fit parvenir en vue d'une étude complète. Cette étude nous montra qu'il s'agissait d'une espèce nouvelle, différente du corindon et de la högbomite.

Faciès. — La hibonite se présente en prismes hexagonaux, aplatis parallèlement à la face (00.1) ou en pyramides aiguës. Les cristaux peuvent atteindre 4 cm de plus grande dimension. Les indices des formes pyramidales ne peuvent être déterminés car les faces latérales présentent des stries horizontales profondes. La face (00.1), très imparfaite, est fréquemment divisée en six secteurs par des lignes de direction 11.0.

Propriétés physiques. — Clivage facile suivant (00.1), plan de séparation suivant (10.0). Tenace. Cassure subconchoïdale. Dureté : 7,5-8. Densité : $3,84 \pm 0,01$. Éclat vitreux. Couleur brun noir à noir; brun rougeâtre et légèrement translucide en fines esquilles.

Propriétés optiques. — Uniaxe négatif, pléochroïque. $n_o = 1,807 \pm 0,002$, brun gris clair; $n_e = 1,79 \pm 0,01$, gris clair.

Propriétés chimiques. — Infusible. Très lentement soluble dans un mélange d'acides sulfurique et phosphorique. L'analyse spectrographique effectuée sur le minéral pur montre Al-Ti-Fe-Mg-Ca en forte teneur; Si, faible teneur et Cr-Cu-Mn-Na, très faible teneur.

L'analyse quantitative effectuée au Laboratoire d'analyse de roches du Centre National de la Recherche Scientifique, par M. Patureau, donne les résultats suivants :

SiO_2.	Al_2O_3.	TiO_2.	Fe_2O_3.	FeO.	Terres rares.	CaO.	MgO.	Total.
1,50	74,00	8,50	0,45	2,30	3,50	6,50	3,20	99,95

La radioactivité du minéral est très faible, 1000 p. p. m. en Th et 100 p. p. m. en U.

Gisements. — La hibonite se trouve dans des gîtes éluvionnaires ou alluvionnaires qui s'échelonnent sur une trentaine de kilomètres Nord-Sud, parallèlement à la rive gauche du Manambolo, affluent de gauche du Mandraré, dans la région de Fort-Dauphin. Les gîtes reconnus sont ceux de Besakao, près de Maromby au Nord, Esiva au centre et Ambindandrakemba au Sud. La hibonite se trouve parfois dans un calcaire métamorphique riche en plagioclases calciques, elle est accompagnée par du corindon, du spinelle, et de la thorianite.

Maille et groupe de symétrie. — Les diagrammes de Laue, de cristal tournant et de Weissenberg donnent les paramètres : $a = 5,60$ kX, $c = 22,12$ kX et le groupe d'espace $P(6/m)mc$. A partir de l'analyse chimique, de la densité mesurée et des paramètres, on calcule le nombre d'atomes contenus dans la maille élémentaire :

Ca	1,61	Al	20,31		Oxygène	37,9
Terres rares	0,31	Fe^{+3}	0,08			
	1,92	Ti	1,48	1,83		
		Si	0,35			
		Mg	1,11	1,56		
		Fe^{+2}	0,45			
			23,78			

Nous avons groupé dans la première colonne les gros cations (les terres rares sont calculées en Ce), et dans la deuxième colonne, les ions de diamètres moyen ou petit. Le tableau montre clairement que la formule du minéral peut s'écrire

$$[(Ca, T.R.)(Al, Fe^{+3}, Ti, Si, Mg, Fe^{+2})_{12}O_{19}],$$

la maille élémentaire contenant deux groupements atomiques correspondant à cette formule ($Z = 2$).

Les ions Al sont donc partiellement remplacés par des ions divalents (Mg, Fe) et tétravalent (Ti, Si). Comme il n'est pas absolument certain que la

teneur en SiO_2 donnée par l'analyse chimique corresponde à de la silice faisant effectivement partie du minéral, l'équilibre des charges peut être considéré comme satisfaisant.

Structure atomique. — Nous avons donc un oxyde naturel ayant une formule équivalente à celle de la magnétoplumbite PbO, $6Fe_2O_3$. Tout un ensemble d'oxydes préparés artificiellement, où Pb est remplacé par Ca, Ba ou Sr et Fe par Al a été étudié par Adelsköld [1]. Ces oxydes appartiennent bien au même groupe de symétrie $P(6/m)mc$ que la hibonite, et l'oxyde artificiel de formule [CaO, $6Al_2O_3$] a pour paramètres : $a = 5{,}53$ kX, $b = 21{,}78$ kX. La structure de ces oxydes est très voisine de celle de l'alumine β : [Na_2O, $11Al_2O_3$] décrite par Bragg et West [2] et C. A. Beevers et M. A. B. Ross [3]. Parmi les 64 atomes contenus dans la maille élémentaire, 50 sont engagés dans un ensemble du type spinelle. Le passage d'un « bloc spinelle » au suivant se fait par l'intermédiaire des deux ions Ca, de six ions Al et de six ions O

Remarquons que dans une telle structure (blocs du type spinelle) les ions Al et ceux qui s'y substituent occupent deux types de sites : tétraédriques et octaédriques. Il est donc raisonnable de penser que les ions Ti, Mg et Fe^{+2} remplacent des ions Al octaédriques et que les ions Si (s'ils entrent vraiment dans la structure) remplacent des Al tétraédriques. Les ions Fe^{+3} peuvent être octaédriques ou tétraédriques.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) *Ark. Kemi*, **12** A, n° **29**, 1938.

(2) W. L. Bragg, C. Gottfried et West, *Z. Krist.*, **77**, 1931, p. 255.

(3) *Z. Krist.*, **97**, 1937, p. 59.

GÉOLOGIE. — *Les bauxites de Provence : des poussières fossiles ?* Note de M. **Édouard Roch**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La théorie éluviale des bauxites de Provence, classique depuis le début du siècle au moins, a été soutenue brillamment en 1930 par Jacques de Lapparent [1] et, jusqu'à ces derniers mois, n'a pas été discutée.

On sait que, suivant cette théorie, les dolomies et les calcaires blancs, jurassiques et éocrétacés, exposés à la surface de l'*Isthme durancien* certainement depuis l'Albien, auraient été partiellement dissous et karstifiés. Toutefois, les silicates d'alumine contenus dans ces roches seraient demeurés sur place à l'état d'argile, tapissant et comblant leurs creux, un peu comme semble le faire la « terra rossa » des pays méditerranéens. Plus tard, l'argile aurait évolué en bauxite.

Un pareil point de vue est difficilement admissible. D'abord, les roches du *mur* des bauxites renferment si peu d'argile qu'il est nécessaire d'ima-

giner la « fonte » sur place d'une tranche de sédiments d'une puissance bien supérieure à celle qu'on leur connaît dans les régions voisines des gisements où ils sont normalement développés.

Il est vrai que l'on pourrait expliquer l'épaisseur parfois forte des bauxites en supposant un faible transport horizontal de l'argile originelle; mais alors les bauxites devraient être stratifiées. Or, ce n'est le cas que pour celles des gîtes jugés « singuliers » par J. de Lapparent lui-même.

Enfin, si les bauxites sont un éluvion, elles devraient renfermer les silex des roches dissoutes; ceci n'a été constaté nulle part.

Dans une récente publication, où il s'oppose à la théorie éluviale, M. H. Erhart [2] soutient que les hydroxydes d'alumine que sont les bauxites n'ont pu se former qu'aux dépens de roches silicatées telles que celles du Massif Central. L'auteur estime, en outre, que la superposition des bauxites aux calcaires de leur *mur* est fortuite : elle est le résultat de remaniements. Au cours de ceux-ci, se serait produit un phénomène d'« affinage » qui a permis la séparation des hydroxydes d'alumine, d'autres constituants plus grossiers comme le quartz.

Je crois que c'est effectivement dans le sens des vues exprimées par M. H. Erhart qu'il faut chercher l'origine des bauxites de Provence qui m'apparaissent comme des amoncellements de poussières.

Émergé pendant tout le Secondaire et ses roches profondément altérées, le Massif Central a été attaqué par l'érosion dès l'Albien, car c'est alors que les grès ont fait leur apparition dans le bassin du Rhône. Leurs nappes se sont ensuite succédées, avec des vicissitudes diverses, au moins juqu'à l'Éocène. A ces départs de matériaux franchement détritiques, il est raisonnable d'ajouter des envols de poussières résultant de l'émiettement d'argiles ferrugineuses de type sidérolithique.

Certaines d'entre elles sont tombées en mer et je pense que telle est l'origine de l'ocre mêlée aux sables glauconieux d'Apt et, peut-être aussi, celle de la matière argilo-ferrugineuse ténue que renferment de nombreux sables (ou grès) du Crétacé supérieur de la vallée du Rhône.

Mais d'autres poussières sont tombées sur l'*Isthme durancien*. Elles ont été retenues par les calcaires et les dolomies préalablement karstifiés, donc préparés à les recevoir et à les conserver. Puis, les poussières ont évolué en bauxite.

L'hypothèse alluviale éolienne explique :

— la finesse du grain des bauxites;

— l'absence de stratification;

— l'absence de silex et de cailloux roulés dans leur masse;

— leur relative homogénéité, compte tenu des variations chimiques et minéralogiques constatées depuis longtemps au sein d'un même gîte;

— les épaisseurs des bauxites indépendantes, semble-t-il, des âges respectifs des *murs* et des *toits*.

En faveur de l'origine alluviale des bauxites de Provence, j'apporte l'observation suivante faite au gisement de Combecave-Pin Bâtard, à 7 km à l'Est de Vins et à 17 km au Nord-Est de Brignoles (Var).

Le *mur*, largement dégagé, est sculpté en bosses arrondies et en dents aiguës, hautes de quelques mètres. La carte géologique (Feuille de Draguignan) le date comme bathonien : c'est un calcaire compact, riche en Polypiers et en gros radioles d'Échinides. Au-dessus, repose la bauxite rouge.

Mais cette dernière est séparée du calcaire par une couche assez régulière, d'environ 4 cm d'épaisseur, d'une argile riche en bioxyde de manganèse, au contact de laquelle la bauxite est décolorée ([3]).

Cette observation de détail montre :

1° qu'avant le dépôt de la matière qui sera plus tard muée en bauxite, le *mur* était déjà corrodé et karstifié;

2° que la bauxite n'est pas dérivée d'une argile de décalcification du calcaire.

A Combecave, l'hypothèse de l'allochtonie de la bauxite est prouvée et il est logique de supposer que les bauxites de Provence procèdent d'une sorte de « loess ».

([1]) *Les bauxites de la France méridion.*, (*Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1930).

([2]) *La genèse des sols en tant que phénomène géologique.* Un volume in-8° de 88 pages (Collection *Évolution des Sciences*). Masson et Cie, Paris, 1956. *Voir* notamment p. 59.

([3]) Résultat d'analyse due à H. Brusset.

RADIOGÉOLOGIE. — *Présentation d'une carte de la radioactivité des Vosges hercyniennes.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Rothé**, présentée par M. Francis Perrin.

La carte de la radioactivité des Vosges hercyniennes, basée sur 3 500 mesures uniformément réparties sur le terrain, permet de distinguer plusieurs grandes unités pétrographiques; en établissant de nombreuses corrélations géologiques, la carte dégage quelques-uns des traits fondamentaux du socle hercynien. Le maximum de radioactivité paraît correspondre à la phase paroxysmale de l'orogénie hercynienne.

A la suite des mesures que nous avions entreprises en 1950-1951 ([1]), le Commissariat à l'Énergie Atomique m'a chargé d'établir une carte de la radioactivité du socle hercynien des Vosges. Les mesures ont été effectuées à raison d'une station par kilomètre carré en utilisant des gammamètres ou des gammaphones étalonnés sur de nombreuses *stations de base* par comparaison avec une chambre d'ionisation de Kolhörster. Les résultats

obtenus avec les divers appareils sont en général très concordants; la radioactivité en chaque station a été finalement évaluée en ions par centimètre cube par seconde (²). (Une conversion en micro-roentgens par heure ferait intervenir le facteur 0,8.)

Plus de 3 500 stations ont été ainsi utilisées; de nombreux points ont été, à titre de contrôle, occupés plusieurs fois. Au point figuratif de chaque station on a reporté sur les feuilles de la carte de France à 1/50 000 la valeur de la radioactivité (corrigée du rayonnement cosmique) ainsi qu'un figuré traduisant la détermination pétrographique faite sur l'échantillon prélevé à l'emplacement de la mesure. L'ensemble des résultats a été condensé sur une carte à 1/100 000 sur laquelle des *isorades* de 4 en 4 ions ont été tracées.

La figure accompagnant cette Note schématise quelques traits généraux de la répartition de la radioactivité dans le socle hercynien vosgien.

Cinq zones principales montrent une radioactivité supérieure à 14 ions :

I. La zone de granite à amphibole qui prend en écharpe l'ensemble du massif vosgien en dessinant un S très étiré depuis la région de Plombières jusqu'à Châtenois, en bordure de la plaine d'Alsace. Cette zone est limitée sur son bord oriental par un accident tectonique et constitue sans doute l'un des traits fondamentaux de la structure des Vosges.

II. Le massif de granite à amphibole du Ballon d'Alsace où nous avons mesuré des radioactivités atteignant 50 ions sur le faciès de bordure à grain fin.

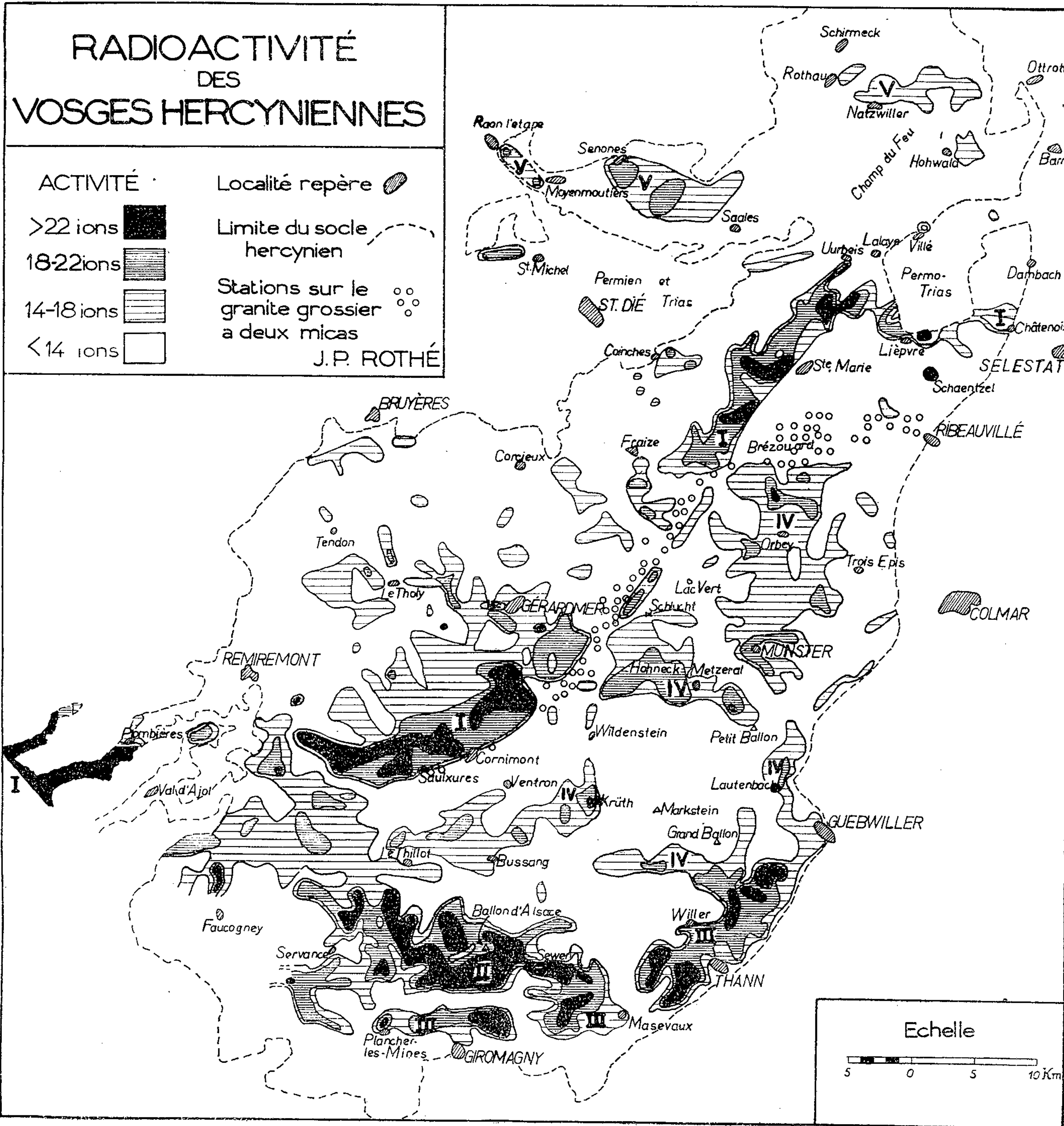
III. Les coulées qui apparaissent dans l'axe du synclinal viséen entre Plancher-les-Mines et Guebwiller (orthophyres à sanidine de Rosemont, trachytes de Bourbach, rhyolites à amphibole du Molkenrain, andésites micacées, etc.). L'augmentation de la radioactivité des roches viséennes (Grauwackes et coulées) est particulièrement nette si on compare cette activité à celle de roches de même type pétrographique mais d'âge plus ancien. Cette augmentation de radioactivité paraît correspondre à la phase paroxysmale de l'orogénie hercynienne.

IV. Le « granite des Crêtes » montre une grande hétérogénéité au point de vue de la radioactivité, les variations de radioactivité correspondant aussi à des variations très nettes de faciès pétrographique. Les valeurs de radioactivité supérieures à 18 ions caractérisent le granite des Crêtes au sens strict.

V. La radioactivité dépasse 14 ions dans quelques massifs ou « filons géants » (granites de Raon, de Senones, du Kagenfels, de Natzwiller) qui apparaissent comme intrusifs au milieu du môle granitique du Champ du Feu, lui-même peu actif.

De vastes surfaces du socle hercynien ont une radioactivité très faible : grauwackes tournaisiennes, granites à grain fin à deux micas de la région

de Remiremont, de la Furch (Sud-Ouest de Munster), des Trois-Épis (Katzental), granite d'aspect gneissique de la région du lac Vert au Nord de la Schlucht, gneiss (à l'exclusion des zones où la granitisation s'accom-



Répartition schématique de la radioactivité dans les Vosges hercyniennes.

Zones d'activité supérieure à 14 ions : I. Granite à amphibole (Plombières, La Bresse, Col de Sainte-Marie Châtenois); II. Granite à amphibole du Ballon d'Alsace; III. Coulées viséennes des Vosges du Sud IV. Granite des Crêtes; V. Zones actives dans le massif du Champ du Feu.

pagne d'une augmentation de radioactivité, zones d'ailleurs plus étendues que ne le montrent les cartes géologiques existantes).

On citera à part la bande de granite à grain grossier qui apparaît aux

environs de Ribeauvillé et qui se termine en biseau dans la région de Saulxures (*voir* le figuré spécial sur le schéma) : sa radioactivité est partout faible, 9 à 10 ions.

Les mesures permettent encore de distinguer deux groupes de microgranites, les uns dont la radioactivité est voisine de 20 ions, les autres de 10 ions seulement. Une étude de l'activité de ces filons en corrélation avec la nature et l'âge des terrains encaissants conduirait peut-être à une chronologie précieuse.

La carte de radioactivité des Vosges, en permettant d'établir de nombreuses corrélations géologiques, dégage quelques-uns des traits fondamentaux du socle vosgien et pose de nombreux problèmes (origine de la radioactivité plus ou moins grande des différentes unités pétrographiques, variation de la radioactivité en relation avec la variation des faciès pétrographiques, corrélation possible avec l'âge de la mise en place de ces unités) que des mesures plus détaillées, actuellement en cours, s'efforceront d'éclaircir.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) J. P. Rothé et E. Peterschmitt, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1610.

(2) J. P. Rothé et E. Peterschmitt, *Ann. Inst. Phys. Globe Strasbourg*, 3e partie (Géophysique), 6, 1950, p. 77-90.

OCÉANOGRAPHIE. — *Nouveaux résultats sur la précipitation des carbonates dans les vases de la baie de Villefranche-sur-Mer.* Note de Mlle **Claude Lalou**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans un précédent travail (1), j'ai montré que les carbonates pouvaient se former en aquarium de culture sous forme d'un voile cristallin épais à partir de vases et d'eau de mer.

L'évolution en avait été suivie par des dosages de sulfates dissous, d'hydrogène sulfuré dissous, des mesures de pH, et une évaluation de la quantité de carbonates formés.

N'ayant pas à ce moment là suivi l'évolution par des dosages de calcium et de magnésium dans l'eau de mer, j'ai repris ces expériences pour voir s'il était possible d'établir une correspondance entre la quantité d'eau de mer fournie et la quantité de voile calcaire formée.

Au cours de ces dosages effectués par la méthode des complexons (2), on constate que tant que le pH diminue et jusqu'à ce qu'il atteigne à nouveau une valeur voisine de 7, on a une augmentation de la teneur en calcium (cette teneur arrive pratiquement à doubler) et une très légère augmentation de la teneur en magnésium. Lorsque la cristallisation commence, la teneur de l'eau de mer en calcium décroît très rapidement

jusqu'à être complètement nulle, alors que le magnésium ne décroît que très lentement et très faiblement.

Lorsque la cristallisation est terminée, si l'on ajoute à nouveau du glucose, comme au début de l'expérience, on obtient à nouveau une baisse du pH suivie d'une légère augmentation de la teneur en calcium de l'eau, mais on n'a pas obtenu jusqu'à présent une nouvelle formation de voile de carbonates, sauf dans un aquarium où l'on a aussi ajouté du sulfate, redonnant par là même un nouveau dégagement d'hydrogène sulfuré. Ce voile est d'ailleurs assez mal cristallisé.

Ces expériences laissent supposer que l'origine des voiles de carbonates ainsi formés ne se trouve pas seulement dans le calcium et le magnésium de l'eau de mer, mais qu'on a un enrichissement par solubilisation à faible pH des carbonates contenus dans la vase.

Cette solubilisation déjà mise en évidence par l'enrichissement au départ de l'eau de mer est confirmé dans la seconde partie des expériences où elle réenrichit en calcium une eau de mer qui en était complètement dépourvue.

D'après cette deuxième partie des expériences, il semble aussi que se confirme la nécessité d'un dégagement d'hydrogène sulfuré pour obtenir la cristallisation des carbonates.

A mon sens, ces expériences montrant l'origine bactérienne des carbonates n'excluent nullement l'hypothèse d'une formation physico-chimique, telle qu'elle a été émise par Smith (³), Buch (⁴) entre autres. En effet, il me semble que le rôle des bactéries ici est limité à changer les conditions physico-chimiques du milieu en le saturant en acide carbonique, en l'enrichissant en calcium et en dégageant de l'hydrogène sulfuré par réduction des sulfates. Ces réactions ont pour effet de changer la réserve alcaline du milieu, son pH, etc. Il n'existe par conséquent pas, dans ce cas, de bactéries spécifiques des carbonates.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 603 et 2329.
(2) *Schwarzenbach*, Flaschka, Zofingue, Suisse.
(3) *J. Mar. Res.*, 3, 1940, p. 71 et *J. Mar. Biol. Assoc.*, 25, 1941, p. 235.
(4) *Rapp. Proc. Verb. Cons. int. Expl. Mer.*, 79 et 85.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Huile essentielle et carbure saturé de* Peucedanum cervaria *Lap.* (*Ombellifères*). Note de M. **René Salgues**, présentée par M. Marcel Delépine.

Peucedanum cervaria Lap., Ombellifère vivace du Bassin méditerranéen, contient 0,24 % d'une huile essentielle constituée par 60 % de terpènes (α-pinène, *p*-menthadiène-1.5) et 24 % de *d*-linalol. La racine contient un carbure saturé, du groupe C^nH^{2n+2}, dont la formule $C_{27}H_{56}$ a été déterminée par cryoscopie.

Peucedanum cervaria Lap., est une robuste Ombellifère vivace du pourtour méditerranéeen dégageant par toutes ses parties une nette odeur aromatique. On la trouve en sols calcaires, dans les clairières de Chênes blanc et vert, à basse altitude.

Par distillation à la vapeur, les organes aériens donnent une huile essentielle qui offre les caractéristiques ci-dessous :

D_{15° 0,896; $[\alpha]_{D\,17^\circ C}$ (tube de 1 dm) + 28°; indice de réfraction à 20° C 1,4380; I. A. (indice d'acide en milligrammes de potasse pour 1 g d'essence) 3 (l'acide libre n'a pas été déterminé); indice d'acétyle 61; I. S. (indice de saponification en milligrammes de potasse pour saponifier 1 g d'essence brute) 34, soit un indice d'éthers de 31. La solubilité dans l'alcool à 90° correspond à 4,5 volumes. Le rendement est de l'ordre de 0,24 %. Les constituants principaux sont des terpènes 60 % environ et un alcool 24 % environ. Parmi les terpènes :

L'α-pinène (térébenthène) actif (+ 48°,4), caractérisé par son point d'ébullition 152° C, son nitrosochlorure F 107° C, son dibromure F 168° C.

Le *p*-menthadiène-1.5, caractérisé par son point d'ébullition 174° C, son nitrite F 112° C, par la thymoquinone et les cétolactones qu'il donne avec le mélange chromique de Beckmann.

L'alcool présent est du *d*-linalol, individualisé par ses phényl-uréthane F 64°,5 et naphtyl-uréthane F 54°.

La souche fibreuse promptement divisée, puis réduite en poudre a été épuisée par l'alcool à 95°, à l'ébullition dans un appareil continu. Après distillation, l'extrait d'un vert noirâtre a été traité par l'eau ammoniacale puis épuisé par l'éther, saponifié par la potasse alcoolique, enfin repris dans un large excès d'alcool bouillant d'où le carbure brut s'est précipité à froid. La purification finale a été obtenue par l'éther qui abandonne des lamelles nacrées. Celles-ci, chauffées à l'étuve à la température de 85° C, durant plusieurs heures, pour éliminer les dernières traces d'éther sulfurique mécaniquement interposées, ont permis par cryoscopie, d'en déterminer la formule.

1,5 g a été mis en solution à chaud dans 32 g de naphtalène. Le point de solidification de celui-ci est 79°,65, le point de solidification de la solution de celui-ci de 78°,77, d'où un abaissement de 0°,88. Les températures ont été observées avec un thermomètre Baudin gradué au 1/50° de degré. En prenant comme constante 72, nombre admis par Eyckmann, le poids moléculaire s'établit à 383 correspondant sensiblement à la formule $C_{27}H_{56}$. Ce carbure saturé est insoluble dans l'eau, peu dans l'éthanol, très soluble à chaud dans l'acétone, la ligroïne et le chloroforme. Le produit est stable à la température ordinaire. Déterminé au bloc Maquenne, le point de fusion du carbure est de 58° C.

PHYTOPATHOLOGIE. — *Réaction de défense de l'œillet aux attaques de Champignons parasites et analogie avec l'action de dérivés chlorés du crésol.* Note de M[me] **Mireille Moreau**, présentée par M. Roger Heim.

Le dichloro (*m-p*) crésoxypentaéthylène glycol induit, chez les œillets atteints de dépérissement, une réaction de défense analogue à la réaction naturelle de variétés résistantes (obstruction rapide des vaisseaux contaminés, stimulation des assises génératrices).

Il arrive souvent d'isoler un Champignon réputé parasite grave même à partir des tissus d'une plante apparemment saine. Combien de temps s'écoule-t-il entre l'infestation et l'apparition des premiers symptômes morbides ? La durée de l'incubation est souvent longue, parfois indéfinie; elle est liée à la virulence de la souche parasite, aux conditions extérieures du milieu qui modifient l'état physiologique des deux partenaires, elle est aussi fonction de la variété d'œillet plus ou moins apte à se défendre (1).

Ayant inoculé, par le sol, sans blessure, le *Phialophora cinerescens* (Wr.) van Beyma à des œillets de la variété *Anita*, nous avons constaté au bout de deux mois, un jaunissement des feuilles basales, un brunissement des tiges; le parasite est réisolé, preuve d'une infection positive. Nous attendions leur mort; or, les œillets ont survécu; des feuilles nouvelles se sont développées au sommet des tiges. Sept mois après l'inoculation, des coupes dans la région basale de la tige et au niveau du collet montrent de nombreux vaisseaux obstrués par des thylles; en outre, tous les vaisseaux contaminés sont entourés, soit isolément, soit le plus souvent en groupes, par des formations péridermiques importantes. Les symptômes morbides apparus au deuxième mois d'inoculation correspondaient au moment où le jeune œillet ne possédait plus que quelques vaisseaux sains : l'obstruction rapide des vaisseaux contaminés, la formation abondante des tissus subérisés, isolant les zones malades, enfin l'élaboration rapide de bois secondaire ont permis à la plante de résister aux attaques du parasite et de survivre.

La variété *Ophélia*, cultivée sous serres dans la région parisienne, nous a fourni un nouvel exemple de réaction de défense aux attaques du *Fusarium roseum* (Lk.) Snyder et Hansen (*avenaceum*). Dès que le Champignon a franchi l'épiderme, un suber de cicatrisation constitue une barrière autour de la zone de parenchyme cortical infectée; cette prolifération peut aboutir à une rupture de l'épiderme et à la formation d'une fente en boutonnière, avec expulsion des tissus attaqués. Si le Champignon continue sa progression, il se heurte à de nouvelles zones d'intense prolifération cellulaire et à une secondarisation précoce des tissus. Dans des cas exceptionnels,

la cécidie prend des proportions importantes : la moelle est le siège d'hypertrophies et hyperplasies si nombreuses qu'elle fait saillie à l'extérieur en plusieurs points; des pousses latérales ont leur base si déformée qu'elles ont éclaté et sont mortes.

Ces réactions sont le fait de rares variétés d'œillets résistant aux parasites. Nous les avons constatées tant dans les inoculations expérimentales que dans les infections naturelles. Ayant examiné les réactions de nombreux œillets aux attaques des divers parasites, nous avons noté, selon le degré de résistance de l'hôte :

une différenciation hâtive du péricycle qui entraîne un éclatement du sclérenchyme, efficace barrage naturel, et favorise l'infestation;

un isolement des vaisseaux malades par un suber de cicatrisation d'épaisseur variable;

ou un développement quasi anarchique de formations péridermiques dans tous les tissus à quelque distance du front d'attaque du Champignon tendant à l'expulsion permanente des tissus contaminés.

Nous avons déjà signalé l'intérêt de pulvérisations de dérivés chlorés du crésol à 0,5 °/₀₀ dans la lutte contre les fusarioses des œillets ([2]). De nouveaux essais, dont un sur une planche de 35 000 œillets particulièrement sensibles aux attaques du *Phialophora cinerescens*, confirment nos premiers résultats et les étendent à l'ensemble des maladies de dépérissement des œillets. C'est le dichloro (*m-p*) crésoxypentaéthylèneglycol qui a été utilisé. Ce corps est fongicide : il inhibe, *in vitro*, la croissance des Champignons agents de dépérissement. Nous pensions que son action était simple à expliquer : endothérapique, il tuait le mycélium dans les vaisseaux; or, il est possible de réisoler un *Fusarium* parasite d'une tige d'œillet flétrie trempée plusieurs jours dans une solution du fongicide. En effet, des thylles obstruent les vaisseaux contaminés et l'ascension d'un liquide, même de l'eau, ne se fait pas dans de telles conditions. Quel pouvait être son mécanisme d'action ? L'aspect vigoureux de la plantation, l'abondance de pousses latérales, la belle coloration des feuilles, l'absence de desquamations sur des tiges de deuxième année s'observent sur le terrain. La molécule de ce dérivé du crésol, assez instable, se scinde facilement au niveau de la chaîne latérale. Les oxydations sont fréquentes dans la plante; or le seul mécanisme de l'oxydation est nécessaire pour obtenir un corps voisin d'une substance de croissance bien connue : l'acide dichlorophénoxyacétique; la chaîne latérale oxydée peut, elle aussi, être utilisée par la plante.

Plusieurs auteurs ont observé l'action fongicide de certaines hormones de synthèse. Hessayon ([3]) considère que ces corps agiraient moins comme fongicides qu'en modifiant le métabolisme de la plante hôte qui résiste alors mieux aux attaques du parasite. La résistance ou la susceptibilité

d'une plante semble liée à sa teneur naturelle en auxine : la stimulation des assises génératrices, la production des thylles en dépendent. L'action des enzymes oxydases, la tyrosinase par exemple, sur le méta et le paracrésol donne un dérivé quinonique.

Le dichlorocrésoxypentaéthylèneglycol faciliterait-il chez les variétés d'œillets sensibles, le développement de formations péridermiques ou de composés tanniques obturant plus facilement les vaisseaux très contaminés ? Nos premières observations nous permettent de le croire. Les œillets de la variété *Candide* ne présentent naturellement pas de réaction de défense aux attaques violentes du *Phialophora cinerescens*. Or, un œillet très malade, de cette variété, reçut une pulvérisation quotidienne de dichlorocrésoxypentaéthylèneglycol. Trois semaines plus tard, nous avons constaté :

dans la partie du collet normalement sous terre une différenciation d'un anneau de jeunes racines;

dans la partie aérienne du collet et sur les basses branches, la formation de bourgeons latéraux;

dans les tiges, des divisions cellulaires avec essai d'isolement et obturation des vaisseaux malades.

Nous pensons que, fongicide, ce corps induit en outre chez les variétés sensibles le processus de défense qu'utilisent normalement les variétés d'œillets résistantes.

(1) *Cf.* M. MOREAU, *Thèse*, Paris, mai 1956, 346 pages.
(2) *Rev. hort.*, 125, nº 2195, 1953, p. 930-932.
(3) *Nature*, 169, 1952, p. 803-804.

ENDOCRINOLOGIE. — *Survie prolongée d'œufs fécondés non implantés, dans l'utérus de rattes castrées et injectées de progestérone*. Note (*) de M. **René Canivenc** et Mme **Maryse Laffargue**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez des Rattes gravides, castrées au 4e jour de leur grossesse et injectées quotidiennement pendant toute la durée de l'expérience, de 10 mg de progestérone, les œufs fécondés peuvent rester libres dans l'utérus pendant de longues durées. L'administration surajoutée de faibles doses d'œstradiol provoque leur implantation. L'injection de cortisone associée à celle de progestérone, dès la castration, permet d'obtenir la nidation des œufs à une date à peu près normale.

Un certain nombre de recherches ont montré que dans diverses espèces, dans les conditions naturelles (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) ou expérimentales (8), (9), (10) l'œuf fécondé peut séjourner plus ou moins longtemps à l'état libre dans l'utérus avant de s'implanter.

Au cours d'expériences mises en œuvre pour élucider l'action des

agressions au cours de la phase progestative de la grossesse normale et leurs répercussions sur la vie libre de l'œuf fécondé dans l'utérus, nous avons été amenés à pratiquer des castrations chez des rattes au début de la gravidité. Nous avons pu voir, chez certains de ces animaux, que les œufs fécondés peuvent subsister très longtemps à l'état libre dans l'utérus, sans s'implanter à la date normale, et que leur nidation retardée peut être obtenue lorsque certaines conditions hormonales sont satisfaites.

Voici le protocole expérimental :

Des rattes dont le 1er jour de la gravidité est daté par la découverte du bouchon vaginal, sont castrées au 4e jour de la gravidité. A partir de ce moment, et jusqu'au terme de l'expérience, les animaux sont injectés tous les jours par voie intramusculaire, de 5 ou 10 mg de progestérone. La palpation quotidienne des rattes permet de suivre l'évolution de la grossesse. Aucun animal n'a présenté d'ovoimplantation à la date normale, c'est-à-dire entre le 6e et le 7e jour, malgré l'administration de ces fortes doses de progestérone. Les œufs restent pourtant vivants dans les voies génitales, pendant des périodes qui peuvent être de durée double ou triple de celle de la durée de vie libre normale.

En effet, on peut déterminer à volonté leur implantation à des moments variables de l'expérience, en administrant par voie intramusculaire, pendant quelques jours, en plus de l'injection continue de progestérone, 10 U. I. de benzoate d'œstradiol. Le tableau I précise chez les différents animaux la durée du traitement par l'œstrogène et le moment où il débute. Dès que la palpation révèle la présence d'insertions ovulaires, les animaux sont sacrifiés. La taille des chambres ovulaires montre que la nidation des œufs a subi des retards de 4 à 16 jours, suivant les cas (tableau I).

En rapprochant ces résultats des retards de nidation obtenus par la brûlure cutanée, et en envisageant comme hypothèse de travail celle des besoins de l'organisme en cortisone au cours des agressions, une seconde série d'animaux a été expérimentée. Des rattes gravides sont castrées au 4e jour de la grossesse. A partir du moment de l'ovariectomie et jusqu'au terme de l'expérience, ces animaux, injectés quotidiennement de 10 mg de progestérone, reçoivent en plus 1 mg d'acétate de cortisone par jour. La palpation pratiquée à partir du 6e jour, montre que l'ovoimplantation a eu lieu dans les délais normaux chez 4 animaux sur 6. A l'autopsie, les zones de nidation sont pour la plupart macroscopiquement et histologiquement normales (tableau II).

La cortisone, administrée à la dose de 1 mg par jour à partir du moment de la castration et en même temps que 10 mg de progestérone, empêche donc le retard de nidation observé chez les animaux gravides castrés au 4e jour et injectés seulement de progestérone.

TABLEAU I.

Les animaux n°s 2886 B à 2893 B n'ont pas été sacrifiés au début des phénomènes d'ovoimplantation : par exemple, le n° 2893 B portait des chambres ovulaires dont la taille correspondait à celle de 11 jours; elle présentait donc au 17e jour un retard de 6 jours. C'est-à-dire que dans ces cas, les mécanismes d'ovoimplantation semblent avoir été déclenchés très rapidement après le début des injections d'œstrogène.

		Administration de progestérone.			Administration de benzoate d'œstradiol.					
Numéros des animaux.	Jour de la castration.	Quantité administrée par jour (mg).	Durée. Début.	Durée. Fin.	Quantité administrée par jour (U. I.).	Durée. Début.	Durée. Fin.	Moment de l'autopsie.	Nidation ovulaire (— = absence, + = présence).	Retard en jours (*).
2880 B...	4^{e}	5	4e jour	14e jour	0	0	0	15e jour	—	?
2881 B...	4^{e}	5	4e »	14e »	0	0	0	15e »	+	8
2882 B...	4^{e}	10	4e »	22e »	10	21e jour	22e jour	23e »	+	16
2883 B...	4^{e}	10	4e »	19e »	10	18e »	19e »	20e »	+	13
2884 B...	4^{e}	10	4^{e} »	19^{e} »	10	18^{e} »	19^{e} »	20^{e} »	—	?
2886 B...	4^{e}	10	4^{e} »	12^{e} »	10	10^{e} »	12^{e} »	13^{e} »	+	4
2887 B...	4^{e}	10	4^{e} »	12^{e} »	10	10^{e} »	12^{e} »	13^{e} »	+	4
2889 B...	4^{e}	10	4^{e} »	14^{e} »	10	10^{e} »	14^{e} »	15e »	+	6
2890 B...	4^{e}	10	4e »	14e »	10	10e »	14e »	15e »	+	6
2891 B...	4^{e}	10	4e »	14e »	10	10e »	14e »	15e »	+	6
2893 B...	4^{e}	10	4e »	16e »	10	12e »	16e »	17e »	+	6
2894 B...	4^{e}	10	4e »	16e »	10	12e »	16e »	17e »	+	9

(*) Calculé d'après les dimensions des insertions.

TABLEAU II.

		Administration de progestérone.			Administration de cortisone.					
Numéros des animaux.	Jour de la castration.	Quantité administrée par jour (mg).	Durée. Début.	Durée. Fin.	Quantité administrée par jour (mg).	Durée. Début.	Durée. Fin.	Moment de l'autopsie.	Nidation ovulaire (— = absence, + = présence).	Retard en jours (*).
2880 C...	4^{e}	10	4e jour	7e jour	1	4e jour	7e jour	8e jour	+	0
2882 C...	4^{e}	10	4e »	8e »	1	4e »	8e »	9e »	—	0
2883 C...	4^{e}	10	4e »	6e »	1	4e »	6e »	7e »	+	0
2884 C...	4^{e}	10	4e »	16e »	1	4e »	16e »	17e »	—	0
2885 C...	4^{e}	10	4e »	7e »	1	4e »	7e »	8e »	+	0
2886 C...	4^{e}	10	4e »	7e »	1	4e »	7e »	8e »	+	0

(*) Calculé d'après les dimensions des insertions.

Y. Chambon [10] a montré qu'on obtient des nidations retardées chez la Ratte castrée au 2e jour de la gravidité, par administration de faibles doses de progestérone (0,25 mg par jour) et que l'association de petites

doses d'œstrogène à ces mêmes doses de progestérone empêche le retard de l'ovoimplantation. Les raisons pour lesquelles, dans nos expériences, les œufs ne sont pas implantés à la date normale, malgré l'administration de fortes doses de progestérone, restent à éclaircir.

De nouvelles expériences sont nécessaires pour définir, dans l'ensemble des résultats obtenus, le rôle du moment de la castration et du traumatisme opératoire.

Les mécanismes d'action de la cortisone exigent également des investigations supplémentaires. Il s'agit en effet de préciser si cette activité de la cortisone est spécifique, ou si elle peut être obtenue avec d'autres stéroïdes, et même avec des substances stéroliques, dont l'action synergique pour la progestérone a été démontrée par Feyel-Cabanes (12).

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) R. Courrier, *Endocrinologie de la gestation*, Masson, Paris, 1945.

(2) R. Kehl, *Bull. Assoc. Gynéc. et Obstétr.*, 2, 1950, p. 76.

(3) A. Hansson, *Acta zoologica*, 28, 1947, p. 1.

(4) R. K. Enders, *Gestation. Transactions of the second conference*. Josiah Macyt J. R. Foundation, 1955, p. 113-131.

(5) F. Lataste, *Recherches de zooéthique sur les Mammifères de l'ordre des Rongeurs*, Vital Raoul Lataste, Cadillac-sur-Garonne, 1887.

(6) G. Pincus, *The eggs of mammals*, Mac Millan C°, New-York, 1936.

(7) S. Bloch, *Schweiz. Med. Wochsch.*, 82, 1952, p. 632.

(8) R. Courrier et M. Marois, *Annales d'Endocrinologie*, 15, 1954, p. 738.

(9) R. Canivenc et G. Mayer. *Comptes rendus*, 24, 1955, p. 2348.

(10) Y. Chambon, *a. C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 756; *b.* Thèse Médecine, Alger, 1949.

(11) L'importance de l'œstrogène dans les mécanismes de l'ovoimplantation normale et de la formation des déciduomes, a été mise en évidence par différents auteurs, en particulier B. M. Peckham et R. R. Greene, *Endocrinology*, 46, 1950, p. 489.

(12) *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1454.

CYTOLOGIE. — *Nombres chromosomiques chez les* Sironidæ, Trogulidæ, Ischyropsalidæ, Phalangiidæ (*Opilions*). Note (*) de M. **Christian Juberthie**, transmise par M. Albert Vandel.

Les chromosomes ont été étudiés au moyen des techniques suivantes : dissection des testicules sur le vivant à l'exception de *Siro rubens* fixé *in toto*, fixation par les liquides de Champy et de Flemming, blanchiment à l'eau oxygénée, passage par le Chura dans le cas du Champy, coloration par l'hématoxyline ferrique de Heidenhain et la fuchsine sulfureuse selon Feulgen et Rossenbeck; les dessins, faits à la chambre claire au grossissement de 1300, ont été ensuite agrandis deux fois.

Espèces.	Localités.	2n.	n.	Nombre d'individus.
Siro rubens Latr.	Brive (Corrèze)	30	15	3
Trogulus rostratus Latr.	Foix (Ariège)	20	10	1
Ischyropsalis luteipes E. S.	Grotte de Touash-Peyrou (Ariège)	16	8	10
I. pyrenæa E. S.	Grotte de l'Espugne (Ariège)	–	8	1
Sabacon paradoxum E. S.	Col de Portet d'Aspet (Haute-Garonne)	16	8	1
Phalangium opilio L.	Moulis (Ariège)	24	12	3

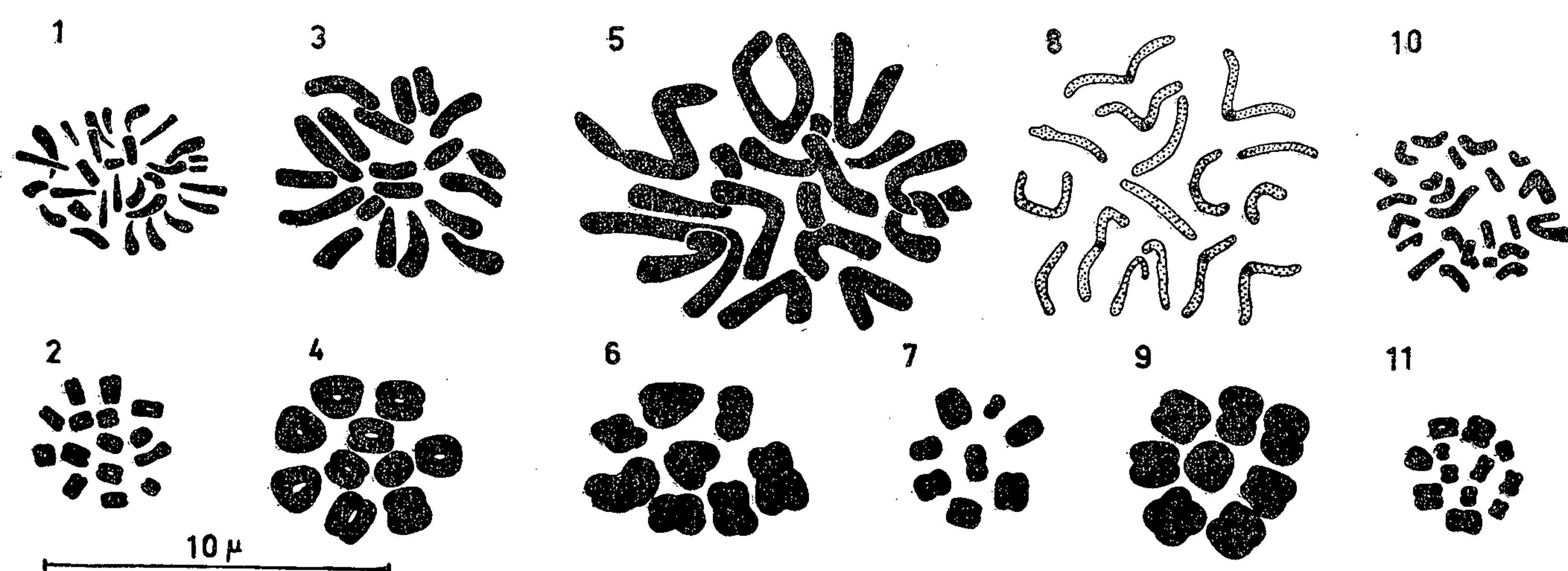


Fig. 1, 3, 5, 8, 10. — Métaphases spermatogoniales; Fg. 2, 4, 6, 7, 9, 11. — Métaphases auxocytaires 1. — 1-2. *Siro rubens.* — 3-4. *Trogulus rostratus.* — 5-6. *Ischyropsalis luteipes.* — 7. *I. pyrenaea.* — 8-9. *Sabacon paradoxum.* — 10-11. *Phalangium opilio.*

Sironidæ. — Les métaphases auxocytaires 1 de *Siro rubens* ont révélé 15 tétrades; la seule métaphase spermatogoniale déchiffrable montre des petits chromosomes tous en bâtonnets dont le nombre, 2*n*, s'élève à 30 de sorte que le nombre fondamental, N. F., ou nombre de bras chromosomiques est également de 30.

Trogulidæ. — Chez *Trogulus rostratus* 18 métaphases auxocytaires 1 déchiffrables ont révélé 10 tétrades; les métaphases spermatogoniales montrent 20 gros chromosomes vraisemblablement tous acrocentriques, bien que quelques chromosomes faiblement incurvés puissent représenter des métacentriques.

Ischyropsalidæ. — Les métaphases auxocytaires 1 montrent 8 grosses tétrades. Les très nombreuses métaphases spermatogoniales d'*Ischyropsalis luteipes* sont constituées par 16 très gros chromosomes métacentriques à l'exception d'une paire qui est acrocentrique; le nombre fondamental est donc de 30. Les métaphases auxocytaires 1 d'*I. pyrenæa* montrent 8 tétrades comme celles d'*I. luteipes* de sorte qu'il y a probablement 16 chromosomes dans ses métaphases spermatogoniales. Chez *Sabacon paradoxum* il y a également 8 tétrades et la seule métaphase spermatogoniale obtenue renferme également 16 gros chromosomes, 14 métacentriques et 2 acro-

ou télocentriques; la différenciation très poussée a permis de mettre en évidence les centromères de certains chromosomes.

Phalangiidæ. — Les métaphases spermatogoniales de *Phalangium opilio* montrent 24 très petits chromosomes dont vraisemblablement 16 métacentriques et 8 acrocentriques, mais le nombre et la forme des chromosomes sont très difficiles à déterminer; N. F. est voisin de 40.

Conclusions. — Compte tenu des travaux de I. Sokolow (1), (2) sur les *Phalangiidæ* et les *Nemastomatidæ* nous connaissons maintenant dans les familles constituant l'un des deux phylums d'Opilions les chromosomes d'au moins une espèce. Toutes les espèces citées ont des hétérochromosomes appartenant au type XY mais difficiles à mettre en évidence.

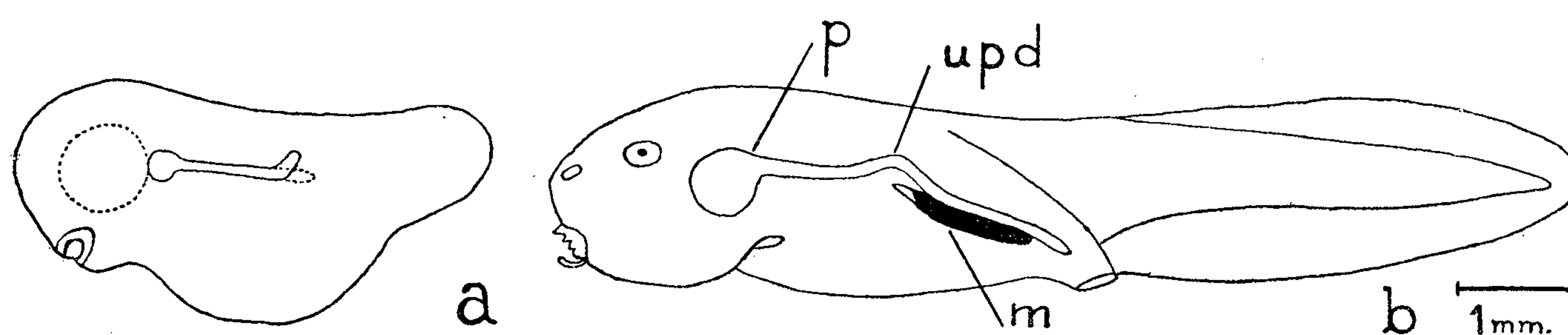
S. rubens par ses chromosomes petits et acrocentriques apparaît comme l'espèce la plus primitive ce qui est en accord avec sa position phylogénique. On peut penser qu'à partir de ce type primitif se sont diversifiés d'une part, les chromosomes des Phalangides, caractérisés par leur petite taille, au moyen de phénomènes de fragmentation accompagnés de fusions centriques ou d'inversions, d'autre part, les chromosomes des Trogulides, Nemastomatides, Ischyropsalides au moyen de phénomènes d'augmentation de taille concurremment à l'apparition de nombreux métacentriques chez les deux dernières familles, plus évoluées que les Trogulides.

(*) Séance du 4 juin 1956.
(1) *Z. Zell. Mikro. Anat.*, 8, 1929.
(2) *Z. Zell. Mikro. Anat.*, **10**, 1930.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mesure expérimentale de la distance à laquelle l'uretère primaire peut induire la morphogenèse du mésonéphros (Amphibiens Anoures).* Note de MM. **Roger Cambar** et **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Maurice Caullery.

Chez les Amphibiens Anoures, l'uretère primaire induit la multiplication et la différenciation des blastèmes mésonéphrétiques, par contact avec ces derniers (Cambar, 1948). Le déplacement accentué, expérimental, d'une courte région de l'uretère primaire, provoque la formation d'une coudure limitée, au niveau de laquelle les blastèmes mésonéphrétiques restent indifférenciés, étant privés du contact avec l'inducteur. Si, au contraire, le déplacement du conduit est très faible, les phénomènes d'induction ne sont pas altérés. Par des déviations graduelles, partielles, de l'uretère primaire, il sera donc possible de mesurer, sur coupes, la distance minima à laquelle l'action inductrice de ce conduit peut s'exercer sur les blastèmes adjacents. Ces expériences ont été effectuées chez la Grenouille agile

(*Rana dalmatina* Bon.) (*loc. cit.*, 1948). Elles ont montré que l'induction mésonéphrogène ne peut commencer à s'exercer que si la distance séparant le bord interne de l'uretère primaire de la limite externe des blastèmes mésonéphrétiques est inférieure à 100-120 μ. L'action inductrice atteint l'intensité normale à la distance d'environ 70-90 μ. L'intérêt de cette mesure, qui reste encore pratiquement unique en embryologie, a déjà été souligné. Nous avons essayé de mettre en évidence des faits comparables chez d'autres espèces d'Anoures, dans le but de confirmer et, éventuellement, généraliser les résultats acquis.



Déviation expérimentale limitée de l'uretère primaire.
Schéma de l'opération (*a*) et de son résultat (*b*).
m, mésonéphros; *p*, pronéphros; *u. p. d.*, uretère primaire dévié

Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé deux espèces d'Amphibiens Anoures : le Crapaud commun (*Bufo bufo* L.) et le Discoglosse (*Discoglossus pictus* Otth.). Chez la Grenouille, il est possible de dévier une longue partie de l'uretère primaire, dès que ce dernier est entièrement édifié. Mais ce type d'expérience ne peut pas être pratiqué chez le Crapaud et le Discoglosse, à cause de la fragilité du conduit. Chez ces espèces, la déviation de l'uretère primaire a été obtenue par un artifice expérimental différent.

Rappelons que, chez les Amphibiens, l'uretère primaire se développe par allongement progressif vers le rectum d'un blastème initial voisin du pronéphros. Nos expériences consistent à dévier légèrement, hors de sa « voie » normale, l'extrémité du blastème en cours d'allongement. L'opération est effectuée au moment où cette extrémité est située à mi-distance environ entre le pronéphros et le rectum, soit environ au stade du bourgeon caudal (stades II_{12} à II_{13}) [1]. Un volet ectoblastique est délimité, puis soulevé, afin d'atteindre la bandelette cellulaire uretérale, aplatie contre le massif endoblastique. L'extrémité de celle-ci est soigneusement décollée et déviée en direction dorsale ou ventrale. Dans ces conditions, le conduit peut poursuivre son allongement en situation atypique, mais il y parcourt seulement une très courte distance, avant de reprendre sa « voie » normale. Il subit donc une déviation toujours limitée, d'amplitude variable à notre gré dans certaines limites, et qui s'affaiblit graduellement, puis s'annule

en direction postérieure. On peut donc ainsi mesurer la distance à laquelle les blastèmes mésonéphrétiques commencent à subir l'induction uretérale.

Une technique expérimentale différente nous a permis de contrôler, chez les mêmes Anoures, l'exactitude des résultats obtenus au moyen des déviations précédentes. Par des ablations partielles de divers types [2] du blastème uretéral, encore faiblement allongé, on provoque des altérations, de nature et d'étendue prévisibles, de l'édification de l'uretère primaire. En particulier, au niveau de la région mésonéphrétique, l'uretère primaire peut être réduit, chez la larve, à un seul fragment, court et isolé, typiquement situé. Il en résulte la formation d'un petit nodule mésonéphrétique contigu. Or, la longueur de ce rein miniature excède toujours celle du fragment d'uretère primaire à chaque extrémité, antérieure et postérieure, de ce dernier. Cet excédent de longueur est de valeur égale à chacune des deux extrémités. On peut le considérer comme représentant la distance maxima à laquelle s'est exercée l'action inductrice du fragment d'uretère primaire sur les blastèmes du mésonéphros.

Résultats. — Chez le Crapaud et le Discoglosse (comme chez la Grenouille), si l'uretère primaire est absent ou éloigné de la région mésonéphrétique présomptive, le mésonéphros ne se développe pas. L'uretère primaire doit donc être situé au contact, ou au voisinage immédiat, des blastèmes mésonéphrétiques pour qu'il puisse exercer sur eux son action inductrice.

Chez le Crapaud, on observe la condensation accentuée des blastèmes mésonéphrétiques (préalablement à leur multiplication et à leur différenciation) lorsque l'uretère primaire est situé à la distance de 130-140 μ. Lorsque cette dernière est réduite à 50 μ environ, on décèle de nombreuses mitoses dans les blastèmes, et les cellules mésonéphrétiques acquièrent la disposition spatiale prétubulaire (cellules rayonnant autour de la lumière centrale encore virtuelle). Ces valeurs numériques correspondent à celles mesurées chez *Rana dalmatina*, tout en étant légèrement supérieures.

Chez le Discoglosse, les résultats numériques sont différents. L'action inductrice de l'uretère primaire ne peut être effective qu'à une distance plus courte, de l'ordre de 65 μ environ. Le début de l'organisation des blastèmes mésonéphrétiques en ébauches de structures tubulaires apparaît lorsque l'uretère primaire est rapproché à 25-30 μ. Chez cet Anoure, contrairement aux résultats précédents relatifs à la Grenouille et au Crapaud, l'induction mésonéphrétique exige donc un contact plus étroit entre l'uretère inducteur et les tissus compétents pour qu'apparaisse, dans le même temps, un même degré d'organisation du mésonéphros. S'agit-il de l'affaiblissement, particulier au Discoglosse, du pouvoir inducteur de l'uretère primaire, ou de la diminution de la réactivité des cellules mésonéphrogènes présomptives, ou encore des deux déficiences simultanées ?

Seules des hétérogreffes pourront donner une réponse. De telles recherches sont actuellement en cours.

(1) R. CAMBAR et J.-D. GIPOULOUX, *Bull. biologique*, 1956 (sous presse).
(2) Un prochain travail apportera des précisions à ce sujet (J.-D. Gipouloux).

PROTISTOLOGIE. — *Les structures infraciliaires des Ophryoscolecidæ (Infusoires Oligotriches). Étude du genre* Ophryoscolex *Stein.* Note de Mme **CÉCILE NOIROT-TIMOTHÉE**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'imprégnation argentique met en évidence chez les Ophryoscolecidæ des structures infraciliaires très particulières dont nous avons donné récemment la description pour le genre *Epidinium* (1). A la base de chaque zone ciliaire se trouve une bande constituée par une série de stries parallèles; chacune d'elles correspond en réalité à une file de granules d'où partent les cils et que l'on peut donc assimiler à des cinétosomes.

Les *Ophryoscolex* possèdent deux zones ciliaires : l'une, adorale, est enroulée autour de l'ouverture buccale située un peu à gauche du pôle antérieur et ventralement à celui-ci; d'après les auteurs qui l'ont décrite, elle serait analogue à la zone adorale des *Entodinium* et *Diplodinium*, c'est-à-dire qu'elle décrirait un seul tour de spire avant de s'enfoncer dans l'œsophage. La deuxième zone, ou zone dorsale, est nettement plus longue que chez *Diplodinium* ou *Epidinium*; elle entoure environ les 4/5e de la périphérie du corps, la partie qui en est dépourvue correspondant à la zone où se trouvent les plaques squelettiques (moitié ventrale du côté droit). Cette zone dorsale est plus postérieure que chez *Epidinium* : la distance qui la sépare de l'extrémité antérieure du corps correspond environ au tiers de la longueur totale de l'Infusoire (1/5 à 1/4 chez *Epidinium*).

A la base de la *zone dorsale* se trouve une bande infraciliaire possédant exactement la même structure que la bande dorsale d'*Epidinium* : stries obliques portant chacune vers l'arrière un épaississement granuleux sub-terminal.

En revanche, la bande infraciliaire *adorale* présente quelques particularités dans sa disposition et sa structure. Si on la suit depuis son extrémité adorale jusqu'à l'œsophage, on peut, en schématisant un peu, y reconnaître quatre parties successives. La première est située sur le côté gauche de l'Infusoire; elle est dorso-ventrale et sensiblement perpendiculaire à l'axe antéro-postérieur du corps (*fig.* 1 et 2, 1). Puis la bande s'infléchit obliquement vers l'avant et vers le côté droit, tournant autour de la bouche en s'élargissant progressivement (*fig.* 1 et 2, 2). Elle forme alors un nouveau coude et revient vers l'arrière sous forme d'une bande

plus étroite dirigée vers la gauche et vers la face dorsale (*fig.* 1 et 2, 3). Arrivée presqu'au contact de son extrémité aborale, elle se replie brusquement en direction de l'œsophage (*fig.* 1 et 2, 4); cette quatrième partie forme une sorte de lobe que nous appellerons le « lobe œsophagien »; son bord antérieur, d'abord soudé à celui de la troisième partie, devient libre au voisinage de l'œsophage, et il s'en détache alors une mince bandelette qui court à l'intérieur de l'œsophage en direction antéro-postérieure (bandelette œsophagienne, *fig.* 2, *b. œ.*).

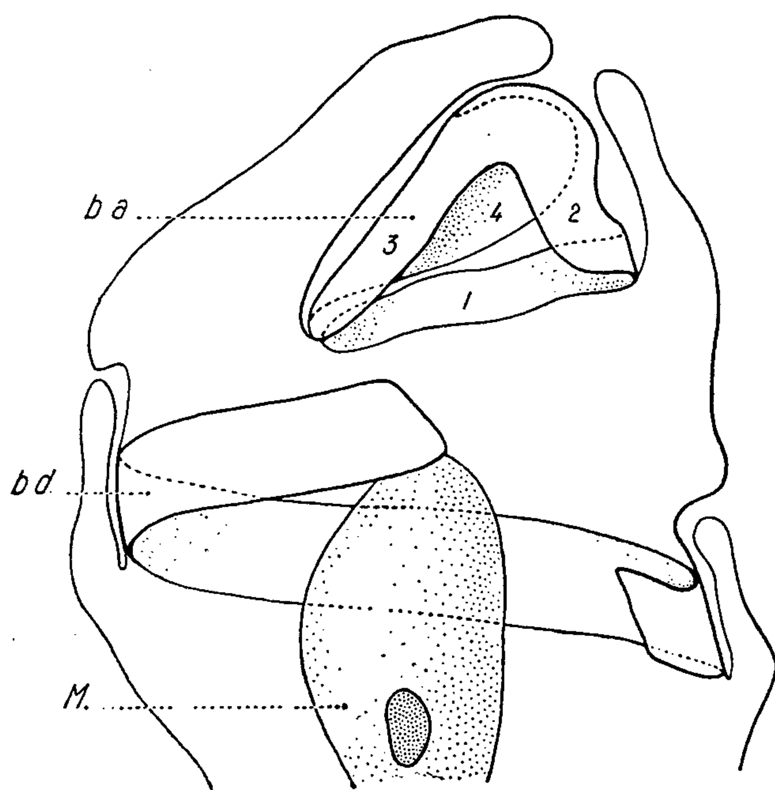


Fig. 1.

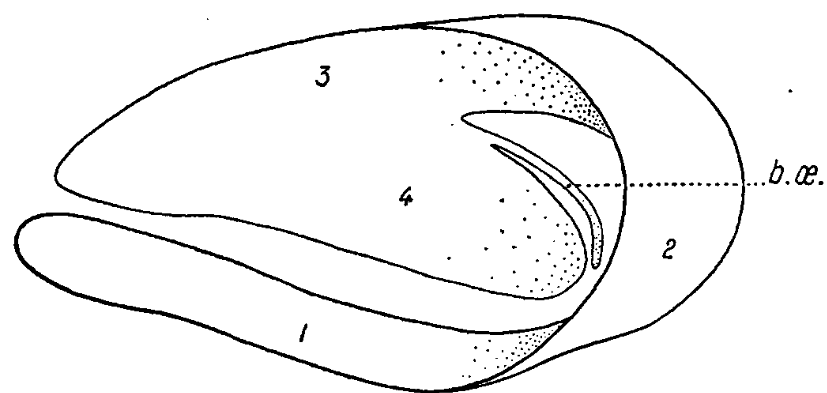


Fig. 2.

Fig. 1. — Disposition des bandes infraciliaires chez un *Ophryoscolex* dont les zones ciliaires sont rétractées; l'Infusoire est vu par le côté droit, la face dorsale se trouve à gauche, la face ventrale à droite; *b. a.*, bande adorale avec ses quatre parties (1, 2, 3, 4); *b. d.*, bande dorsale; M., macronucleus (× 650).

Fig. 2. — Bande infraciliaire isolée par diffluence et vue par en dessous; 1, 2, 3, 4, les quatre parties de la bande; *b. œ.*, bandelette œsophagienne (× 800).

Comme chez *Epidinium*, la bande infraciliaire adorale est formée par de fines stries parallèles portant chacune deux ou trois épaississements granuleux; toutefois ceux-ci manquent complètement dans la région du lobe œsophagien. Dans les trois premières parties de la bande, les stries sont transversales, à peu près perpendiculaires à l'axe de la bande; dans le lobe œsophagien, elles sont longitudinales, c'est-à-dire sensiblement parallèles à l'axe. La figure 3 montre que les stries du lobe œsophagien apparaissent comme les prolongements de certaines stries de la troisième partie. Au point de rebroussement (à gauche sur la figure), toutes les stries sont continues et à peu près rectilignes, mais en allant vers l'œsophage, on voit que certaines sont interrompues et ne pénètrent pas dans le lobe œsophagien; ces stries interrompues sont de plus en plus nombreuses à mesure qu'on se rapproche de l'œsophage. Celles qui se prolongent dans le lobe œsophagien s'infléchissent en y pénétrant suivant un angle qui se ferme

de plus en plus et devient presque égal à 90° au voisinage de l'œsophage.

La bandelette œsophagienne est formée par de courtes stries transversales dont les deux premières sont soudées aux extrémités libres des deux stries les plus antérieures du lobe œsophagien (*fig.* 3, *b. œ.*).

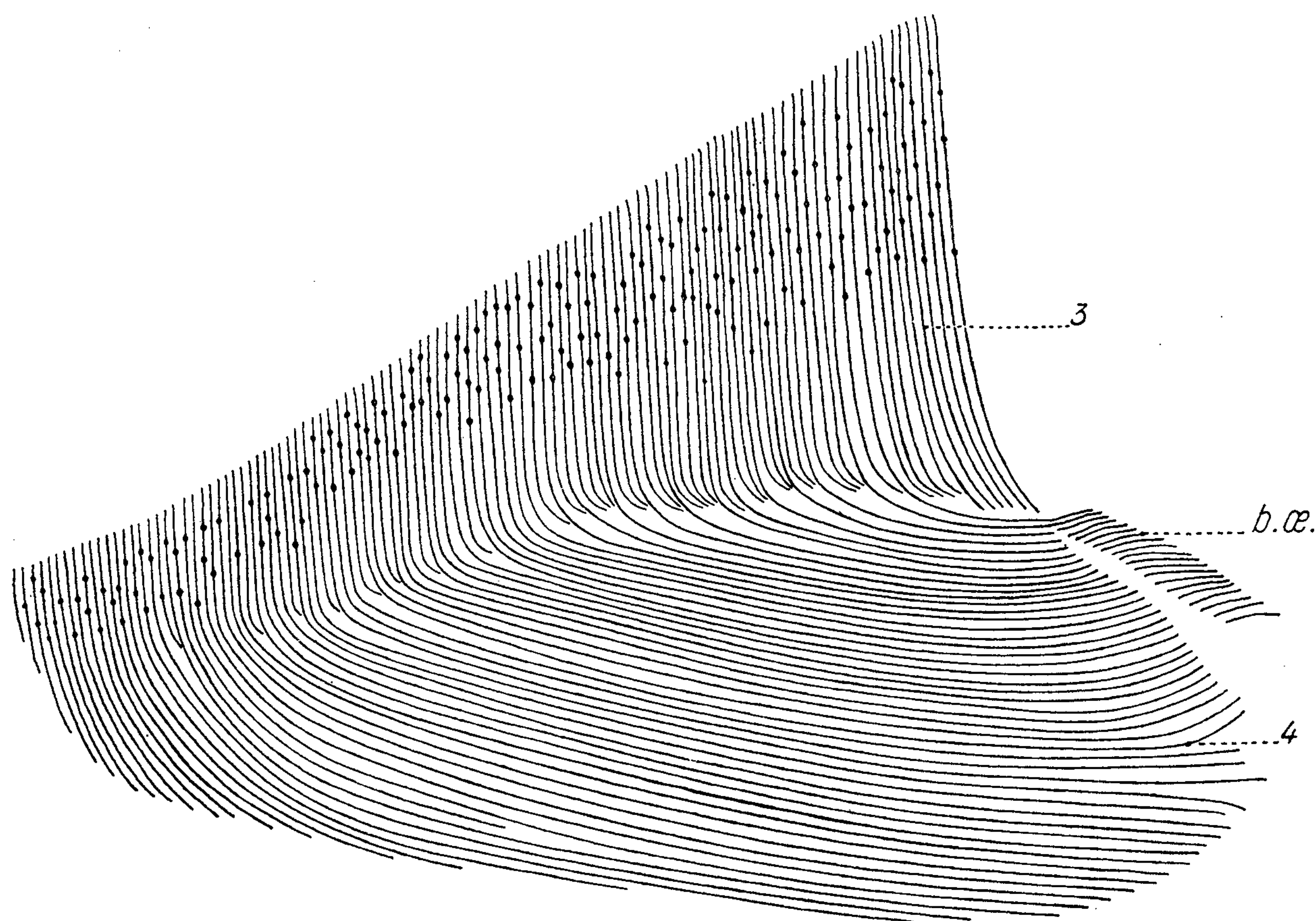


Fig. 3. — Structure fine des parties 3 et 4 de la bande adorale, et de la région antérieure de la bandelette œsophagienne *b. œ.* (× 2400).

Le lobe œsophagien présente donc une structure bien particulière : ses stries longitudinales ne portent pas d'épaississements granuleux, et sont en continuité avec celles de la troisième partie. Morphologiquement on pourrait le considérer comme un simple élargissement de la partie terminale de la bande. Pourtant les membranelles qui en sont issues sont bien distinctes de celles qui proviennent de la troisième partie : les premières sont orientées vers la gauche du corps, les autres vers la droite. D'autre part, on peut constater que la zone de membranelles décrit un tour et demi de spire avant d'arriver à l'œsophage, ce qui correspond à la succession des quatre parties telle que nous l'avons décrite plus haut.

Par rapport aux autres Ophryoscolecidæ rencontrés dans la panse des Ruminants domestiques, les *Ophryoscolex* sont caractérisés par un allongement des zones ciliaires et par la présence du lobe œsophagien; ce développement de la ciliature, joint à une organisation générale plus complexe, permet de considérer ce genre comme le plus évolué de la famille.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1076.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de certains glucides et polyélectrolytes sur la combinaison de l'hémoglobine avec l'haptoglobine sérique et sur son activité catalytique.* Note (*) de MM. **Ladislav Robert, Véra Bajic** et **Max-Fernand Jayle**, présentée par M. Léon Binet.

Les polyélectrolytes à charge positive et négative inhibent la combinaison de l'hémoglobine Hb avec l'haptoglobine Hp et l'activité peroxydasique du complexe Hb-Hp. Les inhibiteurs les plus puissants sont ceux contenant un radical SO_3H comme l'héparine et le liquoïde. Les résultats obtenus suggèrent un mécanisme ionique pour la combinaison de l'Hb avec l'Hp.

La combinaison de l'hémoglobine (Hb) de cheval avec l'haptoglobine (Hp) sérique humaine est très rapide à pH 7 et le complexe formé résiste à toute tentative de dissociation ([1]). Le spectre d'absorption de Hb n'est pas modifié par la combinaison avec Hp ([2]), ce qui rend peu probable l'intervention des groupements héminiques dans la combinaison. En raison de la teneur élevée en glucides et en hexosamine de Hp nous avons expérimenté le pouvoir inhibiteur d'un certain nombre de glucides qui furent ajoutés au complexe Hb-Hp ($1,25.10^{-3}$ μM de Hb + 0,02 ml de sérum dont le titre en Hp est compris entre 2,5 et 4,5 I-Hp comme indiqué) et l'activité peroxydasique mesurée selon la méthode d'activation de nous ([3]) en présence de 100 μM de peroxyde d'éthyle comme substrat à pH 4,4. Les glucides suivants n'inhibent pas le pouvoir peroxydasique du complexe (20 μM de chaque) : glucose, galactose, mannose, fructose, arabinose, lactose, saccharose, xylose. D'autre part, l'acide D (+) galacturonique inhibe faiblement, l'acide D (—) glucuronique par contre n'a aucun effet (40 μM du premier donne une inhibition de 27 %, du second 0 %). La glucosamine a un effet semblable à l'acide galacturonique (40 μM inhibent à 25 % environ). L'acide D (+) galacturonique (40 μM) inhibe plus fortement la combinaison de Hb avec Hp que l'activité catalytique du complexe déjà formé : l'inhibition est de 50 % si l'on ajoute à Hb avant le sérum et seulement de 27 % si on l'ajoute au complexe.

Les aldéhydes formiques et acétiques inhibent fortement, mais pour une inhibition de 100 % il faut environ 10^6 mol d'aldéhydes par molécule de Hp, ceci à cause de la combinaison aspécifique de ces aldéhydes avec toutes les protéines sériques.

Parmi les polyélectrolytes expérimentés (*fig.* 1), l'héparine inhibe aussi bien que les protamines. En ajoutant à $2,76.10^{-4}$ μM de complexe Hb-Hp (0,02 ml d'un sérum ayant un I-Hp de 2,2 avec la quantité indiquée de Hb), 2 mg d'héparine on a une inhibition de 73 %; avec 10 mg de salmine l'inhibition est de 41 %. En ajoutant la protamine après l'héparine, l'inhibition n'est que de 32 % indiquant une neutralisation mutuelle et partielle

des deux inhibiteurs. Si l'on ajoute ces polyélectrolytes à Hb avant le sérum, ou au sérum avant Hb, l'inhibition est de 100 % ce qui montre qu'ils inhibent non seulement l'activité peroxydasique du complexe Hb-Hp mais aussi sa formation. Dans ce cas, la protamine ne protège pas contre l'inhibition par l'héparine, mais leur effet est plutôt additif. L'inhibition

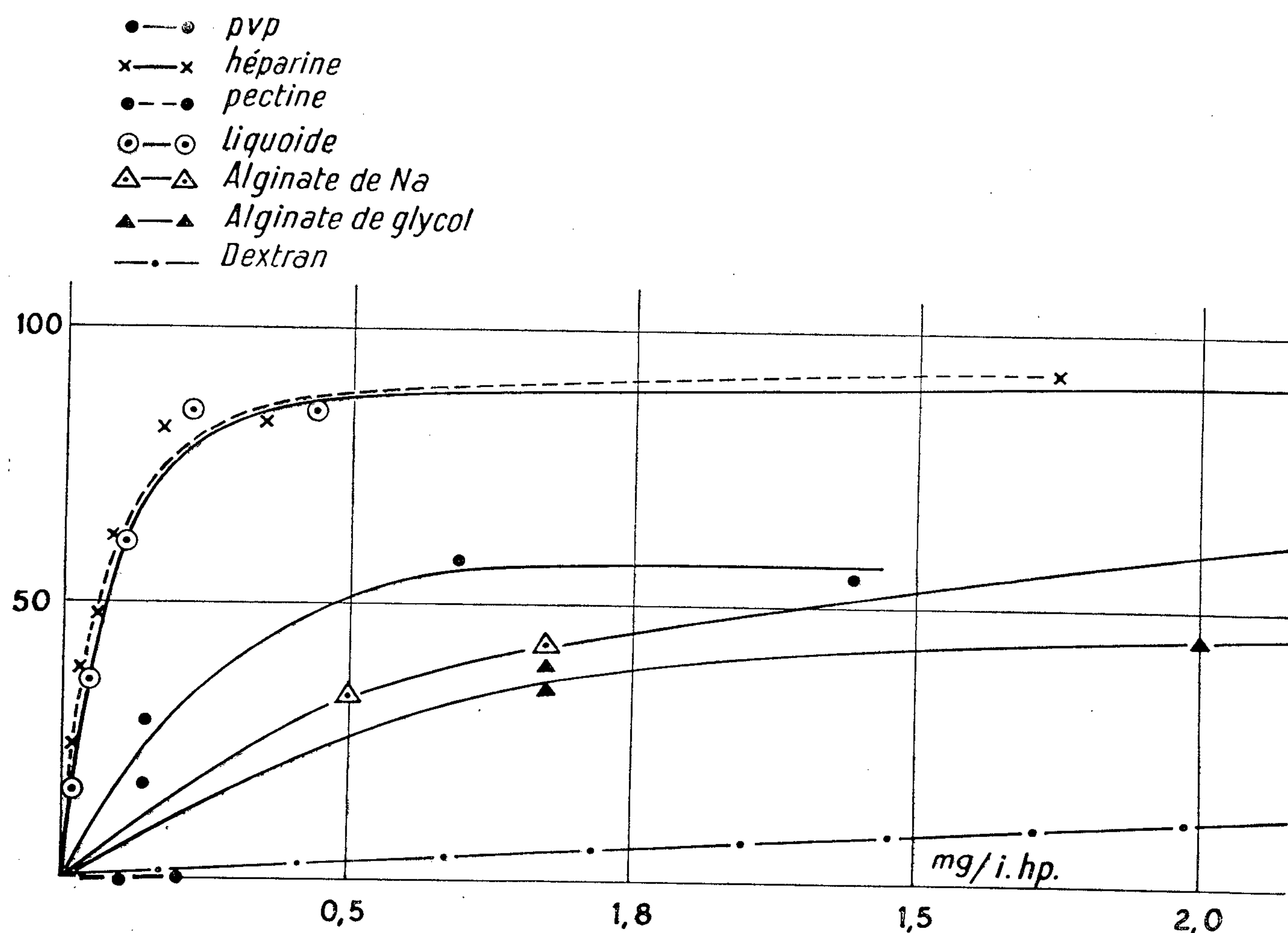


Fig. 1. — Inhibition de l'activité peroxydasique du complexe Hb-Hp par des polyélectrolytes. Abscisses: concentration de l'inhibiteur en milligrammes par unité d'haptoglobine. Ordonnées : inhibition en pour cent.

par la protamine varie fortement d'un sérum à l'autre, probablement à cause de son interaction avec de nombreuses protéines sériques, aussi nous ne l'avons pas portée sur la figure 1. L'acide polymannuronique (alginate) a une action inhibitrice moindre que l'héparine (*fig.* 1), et son estérification avec le glycol n'abolit pas complètement l'inhibitation ([4]). Ainsi quoique les groupements acides soient surtout responsables de l'inhibition, la chaîne polyosidique n'est pas seulement un support inerte. Les pectines (70 % estérifiées) et les dextrines inhibent très faiblement; le polyvinyl-pyrrolidone à 60 % au maximum à 0,7 mg/I-Hp (*fig.* 1).

L'étude du mécanisme de ces inhibitions ([4]) ainsi que les notions acquises sur les propriétés physicochimiques de l'Hp, de Hb et du complexe Hb-Hp ([1]), ([2]), ([3]) suggèrent un mécanisme ionique pour la formation du complexe Hb-Hp : des surfaces de grande complémentarité

des deux molécules viendraient en contact et la cohésion entre Hb et Hp serait assurée par des liaisons salines entre les groupements acides de l'Hp (pHi 4,1) et basique de Hb (pHi 7), distribuées d'une façon très spécifique ([4]). La spécificité de l'inhibition par certains polyosides suggère l'intervention de la copule glucidique de Hp dans la combinaison avec Hb.

(*) Séance du 4 juin 1956.

([1]) M. F. JAYLE et G. BOUSSIER, *Exposés annuels de Biochimie Médicale*, 17, 1955, p. 157.

([2]) S. GUINAND, J. TONNELAT, G. BOUSSIER et M. F. JAYLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1956 (sous presse).

([3]) M. F. JAYLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 876.

([4]) M. F. JAYLE et L. ROBERT, *Experientia*, 1956 (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une méthode nouvelle d'extraction de l'acide désoxyribonucléique des bactéries*. Note (*) de Mmes **CHRISTIANE PALMADE** et **COLETTE VENDRELY**, présentée par M. Robert Courrier.

Une méthode générale d'extraction de l'acide désoxyribonucléique (ADN) bactérien est proposée. Sans broyer les germes, mais simplement en les soumettant à une action enzymatique ménagée (lysozyme), il est possible d'obtenir un ADN très polymérisé avec un excellent rendement.

L'étude biochimique et physicochimique de l'acide désoxyribonucléique (ADN) des bactéries est conditionnée par l'extraction de cet acide sous une forme non dégradée et avec un rendement assez élevé; il faut en outre que la méthode d'extraction puisse être appliquée à une grande variété de germes pour permettre une étude comparée chez les microorganismes. Parmi toutes les méthodes ([1]), qui ont été proposées jusqu'ici, aucune ne paraît réunir toutes ces conditions. C'est pourquoi nous avons été amenés à mettre au point une méthode d'extraction du ADN bactérien comportant l'action ménagée du lysozyme pour perméabiliser les enveloppes de la bactérie et permettre une libération rapide du ADN dans le milieu. Cette méthode s'est avérée également efficace sur tous les germes que nous avons essayés jusqu'à présent. Bacilles mégathérium, plusieurs souches de Proteus, plusieurs souches de Colibacilles [dont l'une s'était montrée totalement réfractaire à l'extraction par broyage ([2])] et Staphylocoque; elle permet l'extraction totale de tout le ADN contenu dans les germes et son obtention sous une forme bien polymérisée.

Méthode. — Les bactéries, cultures de 12 h (B. mégathérium) ou de 24 h (autres germes) sont recueillies par centrifugation, lavées au sérum physiologique et tuées par contact (30 mn) avec de l'eau chloroformée saturée ([3]). Les germes sont ensuite mis en suspension dans une solution de ClNa à 4 ‰

à pH 7,0 ([4]), la concentration en bactéries de cette suspension étant de 10 g de germes humides pour 100 cm^3 de solution saline. On ajoute au mélange 0,5 mg/cm^3 de lysozyme et on laisse incuber à la température du laboratoire pendant 3 à 15 mn. On arrête ensuite l'action de l'enzyme par dilution avec un volume égal de solution saline refroidie à 0°C et passage des flacons au réfrigérateur à — 30°. Après centrifugation à basse température (0° C), les culots bactériens obtenus sont lavés une fois à l'eau distillée pour éliminer l'enzyme et les produits de dégradation dus à son attaque et sont congelés à — 30°C. Ces culots sont repris ensuite par de l'eau distillée (refroidie à +2°). On ajoute à la suspension de la poudre de verre (deux fois le poids des germes humides) et on agite à la chambre froide pendant 15 à 30 mn.

On centrifuge ensuite et on conserve le liquide surnageant qui renferme le ADN. On reprend le culot des bactéries mélangées à la poudre de verre avec de l'eau distillée et on l'agite à nouveau. Cette opération peut être répétée jusqu'à épuisement du ADN contenu dans les germes.

Les liquides d'extraction sont traités, à mesure de leur obtention. On en précipite le ADN par addition de 3 vol d'alcool à 95°. Une série de dissolutions et de précipitations successives permet d'effectuer une purification déjà avancée du ADN ainsi obtenu. Une purification plus complète pourra être effectuée par l'une quelconque des méthodes indiquées par Zamenhof et coll. ([5]), ([6]).

Résultats. — Les résultats de nos études sont réunis dans le tableau ci-après.

Comme on peut le voir le temps le plus important de la méthode est évidemment celui qui comporte l'action du lysozyme sur les germes. Si on supprime ce temps, on n'obtient presque pas de ADN. L'action du lysozyme, qui, on le sait, dégrade les polysaccharides de la capsule des bactéries, permet ainsi le passage en solution du ADN en même temps que d'autres substances (acide ribonucléique, protéines). Le lysozyme attaque plus facilement les germes morts, c'est pourquoi nous effectuons un traitement préalable par l'eau chloroformée. Enfin la congélation fragilise les bactéries et les rend encore plus perméables. Après action de l'enzyme, les bactéries se gélifient et se gonflent. Nous pensons que ce sont surtout les polysaccharides qui sont responsables de ce phénomène, qui par ailleurs empêche le passage en solution de l'acide désoxyribonucléique. L'agitation avec de la poudre de verre abrasive a pour effet de dissocier le gel. Il nous paraît aussi que l'extraction est favorisée par une adsorption en surface par les particules de verre. En effet, des substances comme la poudre d'alumine calcinée, le quartz, aussi abrasives que le verre pyrex n'ont pas montré la même efficacité.

Tableau indiquant l'efficacité relative des différents temps de la méthode.

Nature des germes.	$CHCl_3$.	Congélation du culot à — 30°.	Lysozyme et temps d'action (mn).	ADN extrait au cours de la première extraction (en % du total).	Nombre d'extractions.	ADN extrait en fin d'expérience (en % du total).	Pourcentage de ADN collecté sous forme fibreuse.
Bacillus mégathérium .	+	o	60	29	3	70	60
» .	+	+	6 à 10	45	2	90	100
» .	+	+	30	45	2	90	100
Proteus vulgaris......	+	+	10	31	3	85	100
»	+	+	10	8	3	18	–
»	+	+	15	29	3	62	100
»	+	+	•45	–	3	62	70
»	+	+	10	25	3	62	100
»	+	+	30	31	3	–	o
Escherichia coli......	+	o	60	32	3	65	20
»	+	+	o	3	2	3	–
»	o	+	60	17	3	35	80
»	+	+	6	45	3	80	100
»	+	+	15	45	3	80	100
»	+	+	30	45	3	80	100
Staphylocoque........	+	+	10	45	2	76	30
»	+	+	30	45	2	80	o
»	+	+	3	30	2	50	90

En ce qui concerne le temps d'action du lysozyme il existe un seuil, qui, n'est pas le même pour les différents germes considérés : 3 mn pour le Staphylocoque, 6 mn pour le Colibacille, 10 à 15 mn pour le Proteus, 10 mn pour Bacillus mégathérium. Passé ce seuil, le rendement reste le même; on a donc pas intérêt à prolonger l'action du lysozyme, d'autant plus qu'au bout d'un certain temps un début d'autolyse peut se produire et dans ce cas, le ADN obtenu n'est plus entièrement polymérisé. On apprécie grossièrement le degré de polymérisation par le caractère plus ou moins fibreux du précipité. Enfin, quand la méthode est effectuée dans les conditions optima, le rendement en ADN est excellent. Nous avons extrait de 70 à 90 % de ADN contenu dans les bactéries, et rien n'empêche d'ailleurs d'épuiser totalement les culots bactériens pour avoir un rendement avoisinant 100 %.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) *The nucleic acids*, Académic Press, New-York, 1, 1955, p. 330-332.
(2) *Biochimica Biophysica Acta*, **9**, 1952, p. 399-401.
(3) *Arch. Bioch. and Biophys.*, **55**, 1955, p. 257-269.
(4) *J. Immunol.*, **34**, 1938, p. 281-293.
(5) *Nature*, **168**, 1951, p. 604.
(6) *Arch. Biochem. and Biophys.*, **40**, 1952, p. 50-55.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation d'acides gras dans les cultures de* Pseudomonas æruginosa *sur n-heptane*. Note de M. **Jacques C. Senez** et Mme **Marie Konovaltschikoff-Mazoyer**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Au cours de son développement sur *n*-heptane, *Pseudomonas æruginosa* forme, parmi les produits intermédiaires du métabolisme, plusieurs acides organiques volatils et non volatils. La série des acides gras de C_7 à C_2 a été identifiée chromatographiquement.

D'abord suggérée par un faisceau de preuves indirectes ([1]), la formation intermédiaire d'acides gras au cours de la dégradation bactérienne des hydrocarbures paraffiniques a été démontrée analytiquement par Imelick ([2]), puis par Treccani et coll. ([3]), ([4]). Ces auteurs n'ont caractérisé, toutefois, qu'un petit nombre d'acides parmi ceux qui peuvent théoriquement dériver de l'hydrocarbure initial et, de ce fait, leurs observations ne précisent pas le mécanisme général de l'oxydation.

Les expériences rapportées ici montrent qu'un des processus par lesquels *Pseudomonas æruginosa* dégrade le *n*-heptane consiste dans l'oxydation primaire de l'hydrocarbure en mono-acide correspondant, puis décarboxylations en chaîne d'une série continue d'acides gras volatils.

Les caractères physiologiques et morphologiques de la souche employée (S 20) sont décrits ailleurs ([5]). Les cultures ont été réalisées en fioles à toxine de 2 l contenant 1 l de milieu minéral d'Imelick ([2]) et 10 g de *n*-heptane.

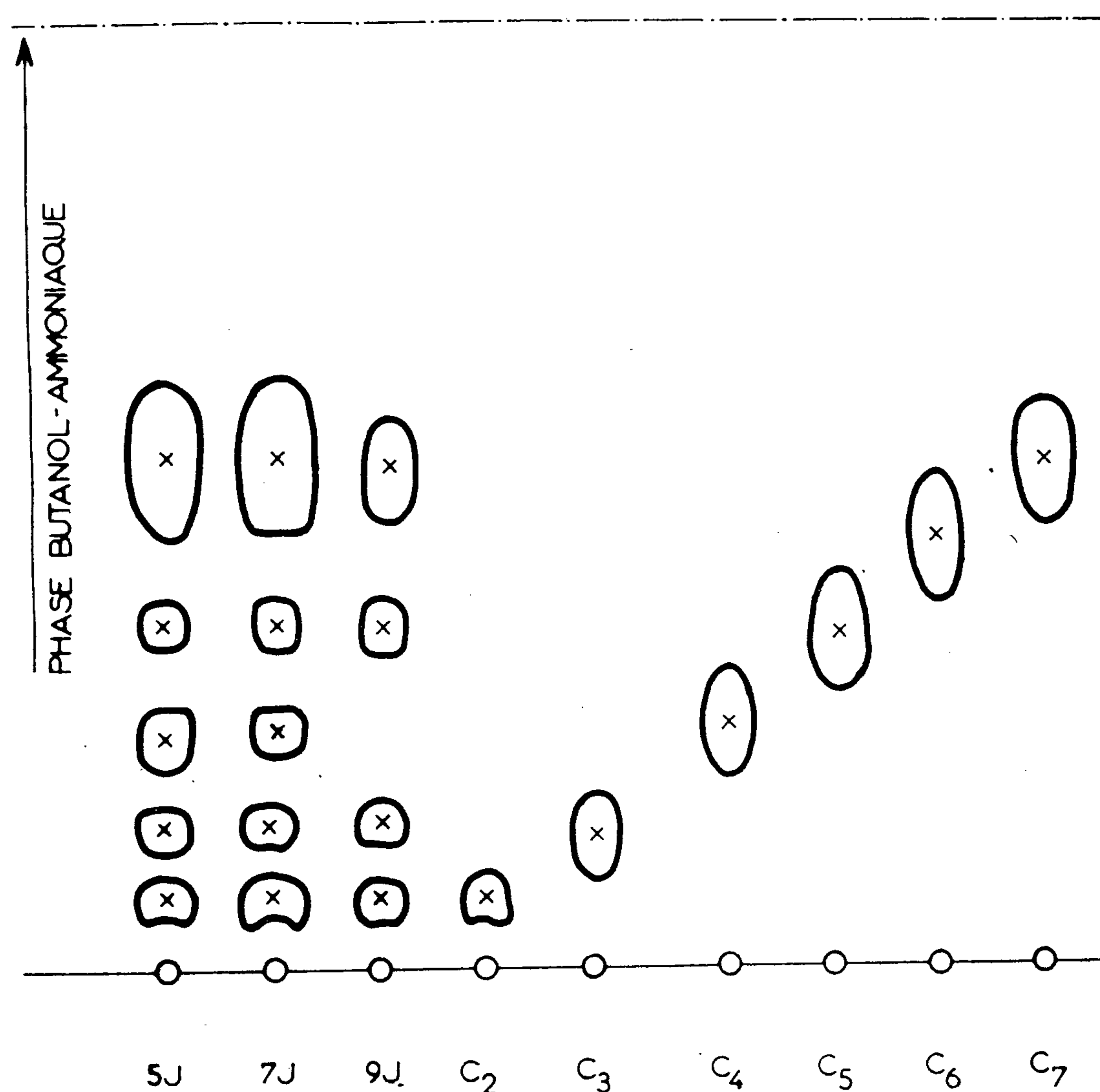
Après 5 à 9 jours d'incubation à 32°, les bactéries sont éliminées par centrifugation et le surnageant clair (5 l) est additionné d'un excès de soude à 40 %, puis concentré par ébullition jusqu'à un volume de 150 à 200 cm³. L'acidité volatile totale est déterminée par entraînement à la vapeur de ce concentré, préalablement acidifié par un excès d'acide tartrique, et titrage du distillat (300 cm³) avec NaOH 0,1 N, en présence de phénol-phtaléine. Les résultats obtenus sont les suivants :

Age de la culture.	Acidité volatile totale (mM/l de culture initiale).
5 jours	0,55
6 »	1,08
7 »	0,56
7 »	0,68

Les contrôles effectués avec le milieu non ensemencé et avec l'échantillon d'heptane utilisé ont donné des résultats entièrement négatifs.

Afin d'identifier les acides, le distillat de l'entraînement à la vapeur a été

alcalinisé par un excès de soude, concentré jusqu'à un volume final de 10 cm³ et chromatographié sur papier Whatman n° 1 (méthode descendante) avec le solvant *n*-butanol ammoniaque 3,0 N (1:1). Sur les chromatogrammes révélés par pulvérisation de bleu de bromothymol aqueux à 0,04 %, on constate (*fig.*) la présence certaine des acides heptanoïque (œnanthique), pentanoïque (valérianique), butyrique, propionique et acétique. Avec la technique employée, l'acide hexanoïque (caproïque) se sépare mal de son homologue supérieur, surtout lorsqu'il est en faible proportion, et sa présence ne peut être affirmée, bien que l'allongement de la tache correspondant à l'acide œnanthique la rende très vraisemblable. L'acide butyrique se trouve toujours en quantités moindres que celles des autres acides et n'est plus détectable dans les cultures âgées de 9 jours.



Chromatographie des acides volatils.

5 j, 7 j, 9 j. : cultures âgées respectivement de 5, 7 et 9 jours; C_2 à C_7 : témoins chromatographiques.

A partir d'une culture de 7 jours, on a procédé à l'estimation comparative des divers acides par chromatographie quantitative de leurs sels d'ammonium suivant la technique de Reid et Lederer [6], élution des taches par l'eau distillée et titrage de l'acidité avec NaOH 0,01 N :

Acide.	% de l'acidité totale.
acétique	18
propionique	10
butyrique	7
valérianique	9
hexanoïque et heptanoïque	56

Ces faits établissent l'existence d'une route métabolique au cours de laquelle la molécule de *n*-heptane est oxydée asymétriquement à une seule de ses extrémités. Après la formation de l'acide heptanoïque, le processus se poursuit par décarboxylations successives d'une série continue de mono-acides saturés, alternativement pairs et impairs, ce qui élimine l'hypothèse d'une β-oxydation.

Le mécanisme précédent n'est cependant pas exclusif. Des expériences préliminaires ont montré, en effet, qu'il s'accumule dans les cultures plusieurs acides non volatils, qui ont été extraits par l'éther à partir du milieu concentré, puis séparés par chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 1, en employant, comme solvant, le mélange *n*-butanol/acide acétique glacial/eau (4 : 1 : 5) et, comme révélateur, une solution aqueuse de vert de bromocrésol à 0,04 %. Parmi ces acides fixes, dont l'étude est en cours, l'acide succinique a été identifié de façon certaine. La formation d'acides dicarboxyliques implique que les bactéries sont également capables d'oxyder l'heptane, ou certains de ses produits intermédiaires, sur les deux extrémités de la chaîne carbonée.

(1) E. Beerstecher Jr, *Petroleum Microbiology*, Elsevier, New-York, 1954.
(2) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 922, 1227 et 2082.
(3) V. Treccani et L. Canonica, *Annali Microbiol.*, 5, 1953, p. 162.
(4) V. Treccani, L. Canonica et M. G. de Girolamo, *Annali Microbiol.*, 6, 1955, p. 183.
(5) M. Konovaltschikoff-Mazoyer et J. C. Senez, *Ann. Inst. Pasteur*, 1956 (sous presse).
(6) *Biochem.* J., 50, 1951, p. 60.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement de divers holosides à partir des racines de Lychnis. Structure du tétraholoside : Lychnose.* Note de MM. **André Archambault, Jean-Émile Courtois, Alf Wickström** et **Paul Le Dizet**, présentée par M. René Fabre.

Isolement des racines de *Lychnis dioïca* L. d'holosides renfermant une molécule de glucose, une de fructose et deux à quatre de galactose. Les racines récoltées en juin contiennent un pentaholoside et un hexaholoside isomères de ceux des racines d'automne. Les deux racines renferment un même tétraholoside : le *lychnose* qui paraît être un α-galac tosido-1→6-α-glucosido-1 → 2β-fructosido-6 → 1-α-galactoside.

Les racines du Bouillon-Blanc (*Verbascum Thapsiforme*, Scrofulariacées), renferment une série de galactosides du saccharose homologues de la

série raffinose-stachyose du type général (α-galactosido)^n-1- → 6-α-glucosido-1 → 2 β-fructoside ou $n = 1$ à 6 [Hérissey et coll. (1)].

Les racines du *Lychnis dioïca* L. (Caryophyllacées) renferment divers holosides non réducteurs, isomères de ceux de la série raffinose-stachyose, mais où les hexoses sont associés de façon différente. Nous avons suivi la même technique de séparation que pour les holosides du Bouillon-Blanc (1) : extraction alcoolique, précipitation en combinaison barytique, libération par l'acide sulfurique, adsorption sur une colonne de poudre de cellulose, élution par un mélange isopentanol-pyridine-eau. Nous avons réussi à isoler séparément par chromatographie sur papier, cinq corps homogènes qui, à notre connaissance, n'avaient encore jamais été décrits. Par hydrolyse acide totale ils libèrent une molécule de glucose, une de fructose et de deux à quatre molécules de galactose.

Les racines récoltées en juin ou octobre ont fourni le même tétraholoside que nous proposons de dénommer : *lychnose*. Les penta et hexaholosides des racines de juin diffèrent de ceux extraits des racines d'octobre par leur pouvoir rotatoire et les modalités de leur oxydation par l'acide periodique. Dans le tableau ci-contre, nous avons rassemblé les principaux caractères différenciant ces holosides.

			Molécules d'acide	
Époque de la récolte.	[α_D] en solution aqueuse des divers échantillons.	Nombre de molécules de galactose.	periodique réduites par une molécule d'holoside.	formique libérées par oxydation periodique d'une molécule d'holoside.
Juin et octobre........	+ 153°,5 à + 155°,3	2	7,0	3,0
Juin.................	+ 164,9 à + 165,4	3	8,0	4,0
Juin.................	+ 173,4 à + 173,9	4	10,0	5,0
Octobre.............	+ 180,3 à + 180,5	3	9,0	4,0
Octobre.............	+ 185 à + 185,6	4	11,0	5,0

Dans ces cinq holosides le fructose n'est pas situé à l'extrémité de la chaîne car il n'est pas libéré par une hydrolyse acide de courte durée ou par la fructosidase de levure; dans ces conditions le fructose est détaché des galactosides du saccharose de la série raffinose-stachyose. De même le glucose ne paraît pas être situé à l'extrémité de la chaîne car l'α-glucosidase de l'intestin de Chien demeure sans action sur les cinq holosides.

L'α-galactosidase des graines de Café libère du galactose à partir des cinq holosides, ce qui indique la présence d'au moins une molécule de galactose à fonction alcool primaire non substituée à l'une des extrémités de la chaîne [Courtois et coll. (2)].

Le lychnose paraît avoir ses quatre hexoses associés dans l'ordre :

α-galactopyranosyl-1 → 6-α-glucopyranosyl-1 → 2 β-fructofuranosyl-6 → 1-α-galactopyranoside.

Une hydrolyse de longue durée par l'α-galactosidase du Café le scinde en galactose et saccharose qui ont été isolés et identifiés. Au début de cette hydrolyse il apparaît deux triholosides identifiés par chromatographie sur papier :

a. le plantéose résultant de la rupture de la liaison galactose-glucose;

b. le raffinose isomère résultant de la rupture de la liaison fructose-galactose.

La quantité d'acide periodique réduit indique que le lychnose possède le même nombre de groupements α-glycol que le stachyose. Les trois molécules d'acide formique libérées par oxydation periodique proviennent des atomes de carbone 3 des aldoses. On peut en déduire que dans le lychnose les molécules de galactose sont reliées par des liaisons 1 → 6 au glucose ou au fructose.

(1) H. Hérissey, P. Fleury, A. Wickström, J.-É. Courtois et P. Le Dizet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 1507-1518 et 1519-1524.

(2) J.-É. Courtois, A. Wickström et P. Le Dizet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956 (à l'impression).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les constituants des noix de* Calophyllum inophyllum : *isolement d'une nouvelle lactone, l'*inophyllolide. Note de Mme **Judith Polonsky** et M. **Raoul Toubiana**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Isolement d'une nouvelle lactone à partir des graines de *Calophyllum inophyllum* : l'*inophyllolide* $C_{25}H_{22}O_5$, F 186-188°. Description de quelques propriétés et dérivés de cette nouvelle substance naturelle.

En 1951, A. Ormancey-Potier, A. Buzas et E. Lederer (1) ont isolé des noix de *Calophyllum inophyllum* (famille des Clusiacées, séries des Mammées) deux substances cristallisées : le *callophyllolide*, $C_{25}H_{22}O_5 \pm CH_2$, F 158-160°, lactone méthoxylée, optiquement inactive, et l'*acide* (—)*calophyllique*, $C_{25}H_{24}O_6 \pm CH_2$, F 210-218° dépourvu de méthoxyle.

L'étude de la structure de ces substances et notamment du calophyllolide a déjà fait l'objet de plusieurs communications (2). Les résultats de la dégradation du calophyllolide ont permis d'élucider en grande partie sinon complètement la structure de ce composé naturel.

Ayant eu à notre disposition un nouveau lot de noix de *Calophyllum inophyllum* provenant de Madagascar, nous avons pu isoler, à côté du calophyllolide et de l'acide calophyllique (3), une nouvelle substance cristallisée F 186-188°, $C_{25}H_{22}O_5$, que nous proposons d'appeler *inophyllolide*.

Les noyaux de *Calophyllum inophyllum* sont cassés et les graines finement broyées sont extraites à plusieurs reprises à froid à l'éther de pétrole. En concentrant le premier extrait on obtient à partir de 10,5 kg de noix, 10 g de cristaux jaunâtres F 135-180°. Après lavage à l'éther bouillant, qui dissout le calophyllolide, on obtient 7,6 g de cristaux presque incolores F 170-182° que l'on recristallise plusieurs fois dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, puis dans du méthanol.

L'inophyllolide cristallise en belles aiguilles incolores fondant à 186-188° ([4]), solubles dans l'acétone, le benzène, l'alcool, très peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole. Les solutions d'inophyllolide sont optiquement inactives. L'inophyllolide ne contient pas d'autres éléments que C, H et O. Les analyses élémentaires permettent de lui attribuer la formule brute $C_{25}H_{22}O_5$ (calculé %, C 74,61 ; H 5,51 ; C—CH_3 3,72 ; trouvé %, C 74,40, 74,49 ; H 5,56, 5,86 ; C—CH_3 11,16). L'inophyllolide ne contient pas de méthoxyle, est insaturé envers le tétranitrométhane et ne donne pas de coloration avec le Cl_3Fe alcoolique.

Le spectre d'absorption ultraviolette de l'inophyllolide, nettement différent de celui du calophyllolide, présente des maxima à 267,5 mμ ($\log \varepsilon = 4,47$) et à 305 mμ ($\log \varepsilon = 4,37$) ([5]). L'inophyllolide ne contient pas de groupement acide libre, mais un *groupement lactonique* que l'on peut mettre en évidence par saponification à froid. On obtient ainsi un acide F 212-218°, $C_{25}H_{24}O_6$, calculé %, C 71,41 ; H 5,75 ; trouvé %, C 71,20, 71,36 ; H 5,98 5,81 qui s'avère être le racémique de l'*acide calophyllique* (pas de dépression de point de fusion en mélange avec ce dernier). Le spectre ultraviolet de cette substance est également identique à celui de l'acide calophyllique ($\lambda_{max} = 271$ mμ, $\log \varepsilon = 4,61$). Par action de diazométhane en solution éthérée on obtient un ester monométhylique, F 147-150°, $C_{26}H_{26}O_6$, calculé %, C 71,87 ; H 6,03 ; OCH_3 7,14 ; trouvé %, C 71,66 ; H 6,37 ; OCH_3 7,40, qui ne donne pas de dépression de point de fusion en mélange avec le calophyllate de méthyle authentique ([1]). On peut *relactoniser* l'acide calophyllique inactif en le chauffant avec de l'anhydride acétique ; on obtient en effet ainsi, avec bon rendement, une substance neutre, F 186-188°, $C_{25}H_{22}O_5$, calculé %, C 74,61 ; H 5,51 ; trouvé %, C 74,52 ; H 5,65 dont les spectres ultraviolets et infrarouges sont identiques à ceux de l'inophyllolide. L'inophyllolide, tout comme le calophyllolide, ne se combine pas aux réactifs usuels du carbonyle. Son spectre infrarouge (*fig.* 1) ([4]) ne montre pas de bande caractéristique d'hydroxyle et présente dans la région de 1700 cm^{-1}, deux bandes d'absorption de CO : à 1739 et 1689 cm^{-1}, que l'on peut attribuer au groupement lactonique et à la présence d'un carbonyle. Les bandes de 1600 à 1500 cm^{-1} sont dues à la présence d'un noyau benzénique conjugué. De plus, comme pour le calophyllolide, le spectre montre dans la région de 700 cm^{-1} la bande caractéristique d'un *noyau benzénique monosubstitué*.

L'hydrogénation catalytique de l'inophyllolide en solution dans *l'acide acétique*, en présence de PtO_2 d'Adams (100°, 50 atm), fournit une lactone cristallisée F 126-130° qui est un *désoxo-dodécahydroinophyllolide*. Les analyses élémentaires indiquent en effet une formule brute $C_{25}H_{34}O_4$ (calculé %, C 75,34; H 8,60; trouvé %, C 75,37; H 8,69).

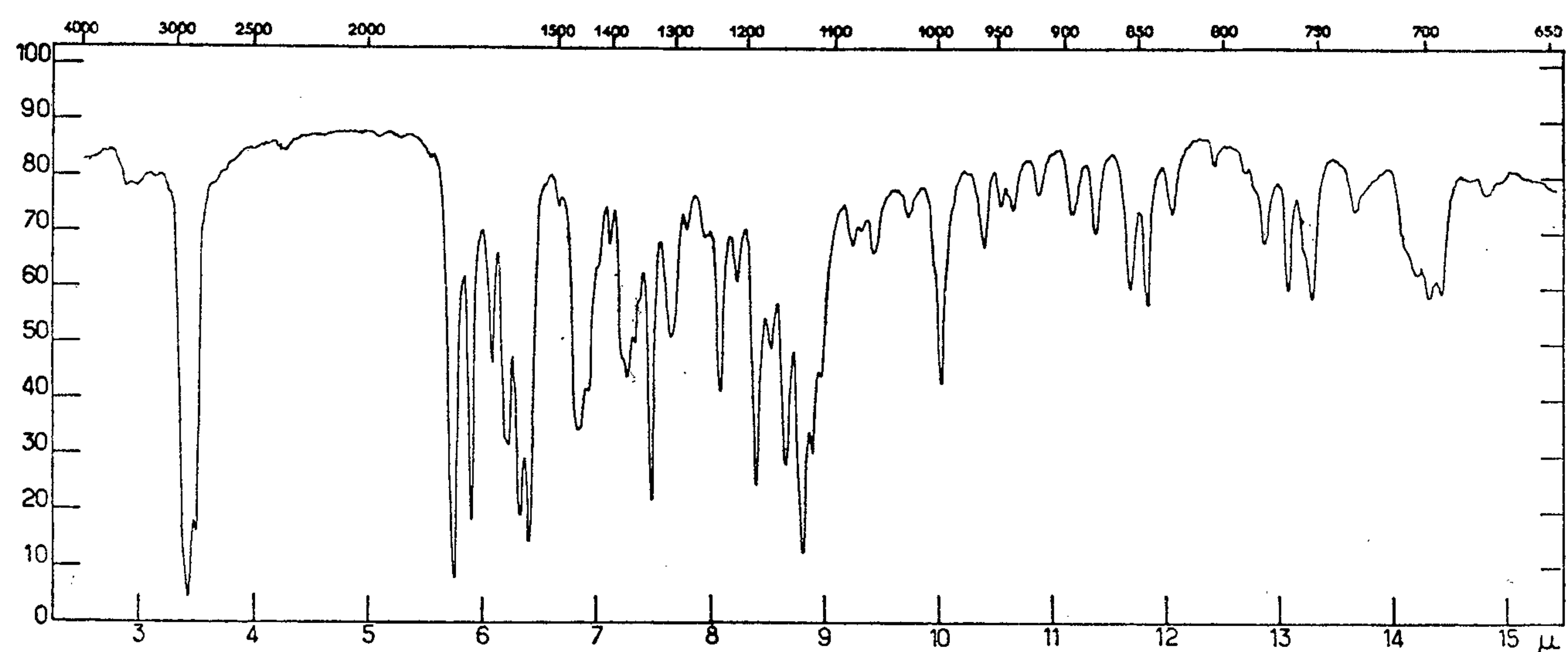


Fig. 1.

Le spectre ultraviolet de cette lactone ne montre qu'une faible bande à 287 mμ (log ε = 3,4). Le spectre infrarouge montre, contrairement à celui de l'inophyllolide, une seule bande d'absorption de CO, notamment à 1770 cm^{-1} (*fig.* 2), due au groupement lactonique. Le carbonyle de l'inophyllolide décelé par son

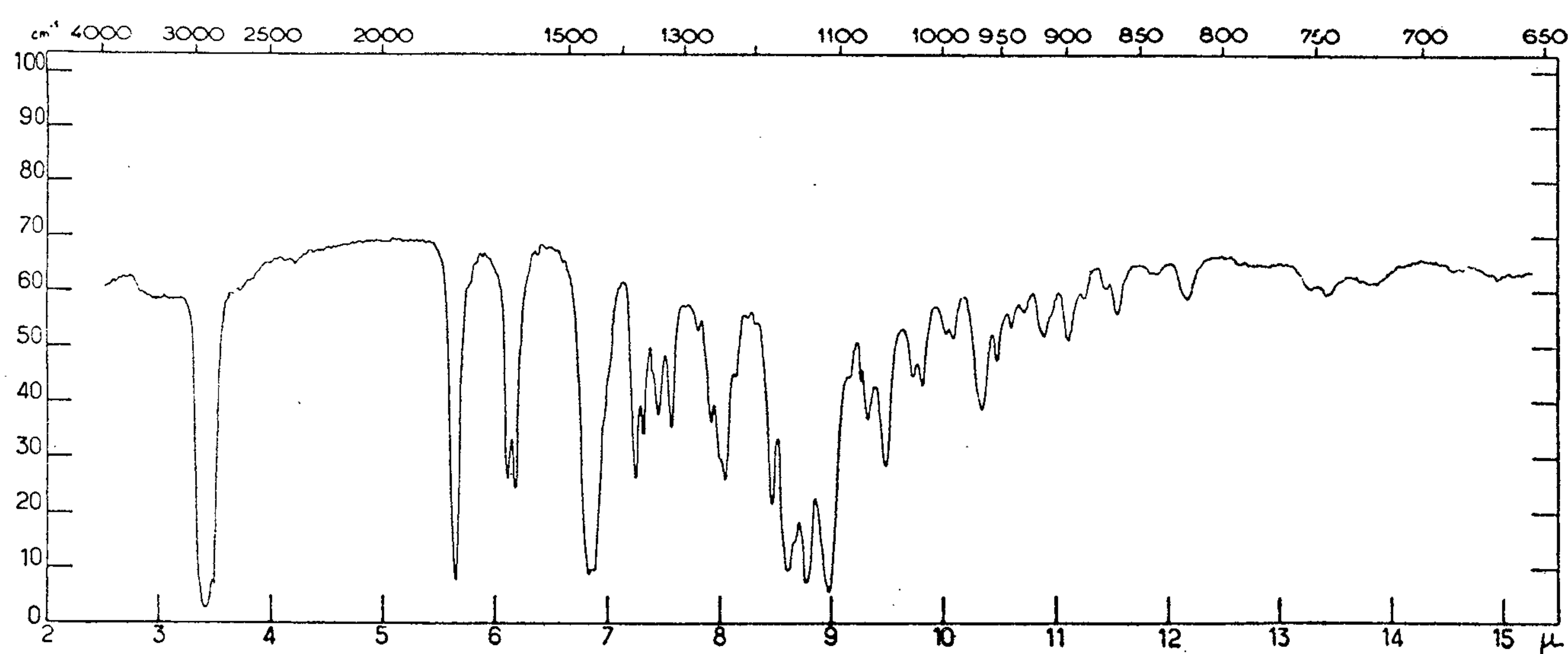


Fig. 2.

spectre infrarouge a été réduit en CH_2 dans le désoxo-dodécahydroinophyllolide qui renferme un atome d'oxygène de moins que l'inophyllolide. De plus, le noyau benzénique monosubstitué a été hydrogéné dans le désoxo-dodécahydroinophyllolide comme le montre son spectre infrarouge (absence de bande dans la région de 700 cm^{-1}). La coloration au tétranitrométhane et les bandes

à 1633, 1618 cm^{-1} indiquent que cette lactone est encore insaturée. Ces résultats d'hydrogénation sont tout à fait analogues à ceux obtenus dans le cas du calophyllolide (2).

Des microhydrogénations de l'inophyllolide dans l'acide acétique à 30° ont révélé l'absorption de 7 mol d'hydrogène. Le produit isolé de ces microhydrogénations est bien le désoxo-dodécahydroinophyllolide (preuve par point de fusion de mélange et par identité des spectres ultraviolets).

Dans le désoxododécahydroinophyllolide, deux doubles liaisons ont donc été hydrogénées en plus du noyau benzénique et du CO en CH_2. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus lors des microhydrogénations du calophyllolide montre que l'inophyllolide possède une double liaison de moins que le calophyllolide.

Nous montrerons ultérieurement la relation structurale de l'inophyllolide et de l'acide calophyllique avec le calophyllolide.

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 577.

(2) P. Dietrich, E. Lederer et J. Polonsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 546; J. Polonsky et E. Lederer, *ibid.*, 1954, p. 924; J. Polonsky, *ibid.*, 1955, p. 541; 1956, p. 914.

(3) Les auteurs précédents (1) ont indiqué un $[\alpha]_D - 60°$ ($CHCl_3$); nous trouvons pour leur échantillon — 26°,5; la première mesure semble donc erronée; d'autre part nous trouvons pour l'acide calophyllique isolé de ce nouveau lot de noix un $[\alpha]_D + 29°$. Il semble bien que la plante produise tantôt l'un tantôt l'autre des antipodes.

(4) Tous les points de fusion de ce travail, pris sous le microscope avec l'appareil de Kofler, sont corrigés. Les spectres ultraviolets ont été mesurés en solution alcoolique et les spectres infrarouges dans le nujol.

(5) La lactone F 195° isolée des noix provenant de Tahiti (2) diffère de l'inophyllolide par son spectre ultraviolet.

PHARMACODYNAMIE. — *Densité d'énergie cohésive et activité thermodynamique des composés aliphatiques et aromatiques au seuil de leur action toxique réversible.* Note de M. **A. Bernard Lindenberg**, présentée par M. René Fabre.

En postulant la constance de la concentration narcotisante interne, on utilise les *paramètres de solubilité* connus (à partir des chaleurs de vaporisation) des substances toxiques étudiées pour préciser la nature de la biophase réceptrice, qui serait constituée, chez *Phoxinus lævis*, par une matière polaire d'un potentiel d'énergie cohésive élevé, comparable à celui du phénol.

Dans une Note antérieure (1), nous avons montré que le benzène et ses homologues déterminent la narcose chez le Vairon à des activités thermodynamiques variables, mais à une même concentration extérieure, résultat suggérant que la solubilité de ces hydrocarbures diminue, avec la grosseur moléculaire, d'une manière parallèle dans l'eau et dans la biophase sensible.

En poursuivant notre étude, nous trouvons que le phénol et les crésols provoquent, chez le même animal, l'abolition réversible des réflexes à des concentrations extérieures très voisines de celles enregistrées avec les composés benzéniques (0,025 cm^3 par litre d'eau). Le naphtalène et le diphényle sont actifs à des concentrations trois à cinq fois plus basses, tandis que les concentrations aqueuses narcotisantes du pentane et de l'hexane sont, au contraire, respectivement neuf et cinq fois plus élevées.

Ces données d'expérience indiquent clairement que l'action primaire *réversible* du phénol — pour autant qu'elle dépende de la concentration et non du temps de contact du toxique avec le protoplasme — relève d'un mécanisme semblable à celui qui préside à la narcose benzénique. Si, dès lors, on considère les hydrocarbures benzéniques comme des narcotiques indifférents parce qu'ils agissent à des activités thermodynamiques égales ou supérieures à 0,01, cette qualité d'*indifférence chimique* ne saurait être valablement déniée aux dérivés hydroxylés, en dépit de leur activité thermodynamique-seuil particulièrement basse ($a = 0{,}0003$, pour le phénol). En d'autres termes, les différences relativement considérables constatées dans les valeurs d'activité entre les hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés oxygénés doivent simplement être attribuées aux différences de solubilité dans la biophase réceptrice.

Nous remarquons alors, avec Mullins [2], qu'il existe un certain parallélisme inverse entre les activités-seuil et les *densités d'énergie cohésive* [3] des toxiques étudiés. Parmi ceux-ci, en effet, c'est le phénol, avec un *paramètre de solubilité* [4] le plus élevé ($\delta = 14{,}6$), qui est toxique à une activité thermodynamique la plus basse; et inversement, l'hexane, avec un δ deux fois environ plus petit, n'est toxique qu'à une valeur de a de 0,50; le benzène et ses homologues occupent une position intermédiaire en ce qui concerne à la fois les valeurs de δ et de a.

Nous avons alors soumis nos résultats à un traitement quantitatif, en utilisant la formule établie par Hildebrand [5] pour approcher les valeurs des coefficients d'activité thermodynamique γ des non-électrolytes en solution diluée dans un mélange binaire :

$$RT \ln \gamma = V(\delta_s - \delta_n)^2.$$

Dans cette formule, R est la constante des gaz, T la température absolue de la solution, V le volume molaire du soluté, δ_s et δ_n les *paramètres de solubilité* respectivement du solvant cellulaire et du soluté narcotique (à l'état liquide, 25°).

Connaissant les valeurs de δ_n des substances étudiées, nous avons recherché le paramètre de solubilité δ_s correspondant au milieu solvant cellulaire, en postulant, qu'au seuil de la narcose, le produit de la fraction

molaire N du narcotique dans la biophase par le volume molaire est constant :

$$NV = \text{const.} = 0{,}02 = \left(\frac{a}{\gamma}\right)V.$$

	V (25°).	δ_n.	γ.	$a = \frac{p}{p_0}$.	$\frac{p}{p_s}$.	$\left(\frac{a}{\gamma}\right)V = NV$.
			Hydrocarbures aliphatiques : δ_s 13,25.			
Pentane	116,1	7,1	1 664	0,28	–	0,0195
Hexane	131,6	7,2	3 413	0,50	–	0,0197
Heptane	147,5	7,2	9 130	1,25	(inactif)	–
			Hydrocarbures aromatiques et cycliques, dérivés chlorés : δ_s 14,25.			
Benzène	89,4	9,2	47	0,01	–	0,019
Toluène	106,8	8,95	156	0,028	–	0,0192
Éthylbenzène	123,0	8,75	537	0,085	–	0,0194
m-xylène	123,5	8,75	549	0,09	–	0,020
Naphtalène	125,0	(8,9)	419	0,065	0,25	0,0193
Diphényle	149,0	(8,75)	2 024	0,25	0,75	0,0185
Diphénylméthane	168,2	–	–	–	0,60	–
Anthracène, Phénanthrène	Inactifs en solution saturée					
Cyclohexane	109,0	8,25	758,5	0,13	–	0,019
Chloroforme	80,7	(8,65)	61,5	0,015	–	0,0197
Tétrachlorure de C.	97,1	8,65	142,5	0,28	–	0,019
			Dérivés aromatiques hydroxylés : δ_s 16,0.			
Phénol	87,8	14,6	1,34	0,0003	0,0004	0,0197
o-crésol	103,5	13,3	4,0	0,00075	0,0008	0,0194
m-crésol	105,0	13,0	5,0	0,00095	–	0,020
Thymol	155 (20°)	–	–	–	0,006	–
a-naphtol	–	–	–	–	0,0035	–
b-naphtol	–	–	–	–	0,004	–

p_0, pression de vapeur du corps pur à l'état liquide;
p_s, pression de vapeur du corps pur à l'état solide;
p, pression de vapeur du narcotique au-dessus de la solution réalisant le seuil de narcose.

On voit que δ_s ne conserve pas la même valeur à l'égard de toutes les substances. Mais cela est conforme aux prévisions de la théorie, étant donné la polarisabilité (et la capacité de formation des liaisons hydrogène) très différente des substances étudiées. Rappelons ici que la *densité d'énergie cohésive* mesure avant tout les attractions intermoléculaires dues aux forces de dispersion de London, donc entre groupements non polaires, et la formule de Hildebrand ne saurait de ce fait être généralisée sans autre aux mélanges polaires.

Ainsi, les toxiques étudiés s'ordonnent en trois groupes suivant leur

polarisabilité en milieu polaire : hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques et cycliques, dérivés aromatiques hydroxylés. A l'intérieur de chaque groupe, le solvant cellulaire fait montre d'un paramètre de solubilité de valeur constante, dégagée empiriquement, en attendant que la théorie des solutions nous apporte plus de précisions sur les mélanges à composants polaires.

Notons encore que les alcools aliphatiques produisent la narcose chez l'espèce animale étudiée à une activité thermodynamique sensiblement constante, égale à 0,018 en moyenne. Fait remarquable, la constante de la narcose N.V ci-dessus dégagée, prend la forme, dans le cas des alcools, de la constante $N\gamma = a$, de la même valeur numérique; tout se passe donc comme si les coefficients d'activité thermodynamique des alcools dans la biophase sensible étaient numériquement équivalents à leurs volumes molaires. Nous reviendrons prochainement sur ce cas particulier.

En résumé, la narcose semble s'établir à une concentration en volume constante des narcotiques dans le solvant cellulaire récepteur. Les phénols et les naphtols ne font aucunement exception à cette règle, leur grande toxicité apparente (attestée par des activités thermodynamiques narcotisantes extrêmement faibles) étant due à leur grande affinité de solution pour le solvant cellulaire de nature polaire, dont le potentiel d'énergie cohésive semble être au niveau de celui du phénol.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2011.

(2) *Chem. Rev.*, 54, 1954, p. 289.

(3) Ainsi dénommée parce qu'elle mesure la concentration des forces qui déterminent la cohésion des molécules; elle s'exprime par $\Delta E/V$, qui est l'énergie de vaporisation par centimètre cube; ΔE s'obtient à partir de la chaleur de vaporisation ΔH; $\Delta E = \Delta H - RT$.

(4) C'est la racine carrée de la densité d'énergie cohésive : $\delta = \sqrt{\Delta E/V}$.

(5) *The solubility of nonelectrolytes*, 1949, Reinhold Publ. Corp., New-York.

ÉCONOMIE RURALE. — *Catabolisme de la choline par la flore intestinale du porc. Étude de quelques inhibiteurs.* Note de M. **Maurice Michel**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La flore intestinale du porc catabolise très activement la choline *in vitro*. Certaines substances telle que divers antibiotiques, certains ions métalliques, le tanin, etc. sont capables d'inhiber ce catabolisme.

La flore microbienne intestinale du porc possède un équipement enzymatique extrêmement varié. Nos précédentes études ont porté sur les désaminases (1), (2) et les décarboxylases (3) de cette flore. Nous avons pu démontrer l'influence inhibitrice de certains antibiotiques — chlortétracycline en

particulier — sur le catabolisme des acides aminés. D'autres substances, à activité vitaminique, peuvent être également métabolisées. En effet, plusieurs auteurs ([4]), ([5]), ([6]) ont montré que la choline ingérée était en partie dégradée dans l'intestin. La mesure de cette dégradation était effectuée, soit par dosage de l'excrétion urinaire de la triméthylamine formée, soit par dosage de la choline et de la triméthylamine dans une anse intestinale isolée ([4]). Cette dégradation est inhibée par la chlortétracycline.

Dans le cadre de nos recherches sur le rôle de la flore intestinale, dans les processus digestifs chez le Porc, le présent travail a pour but l'étude *in vitro* de la dégradation de la choline par cette flore et l'étude de son inhibition par différentes substances.

La technique de séparation de la flore a été décrite précédemment ([1]). L'incubation du substrat ensemencé (chlorure de choline M/100 dans un tampon phosphates de pH 6,6) est conduite à 38°C en anaérobiose, sous CO_2, pendant 16 h. Le dosage de la triméthylamine produite est effectué par la méthode de microdiffusion de Conway ([7]); les résultats sont exprimés en Q choline, c'est-à-dire en micromoles dégradées par heure et par milligramme de poids sec microbien. Ils sont résumés dans les tableaux suivants :

TABLEAU I.

Dégradation de la choline par la flore isolée à différents niveaux intestinaux.

Porc n^os	Q choline. Jéjunum.	Iléon.	Cæcum.	Colon près cæcum.	Colon près rectum.
1	0,024	0,001	0,047	0,046	0,010
2	0,098	0,001	0,024	0,021	0,001
3	0,122	0,268	0,330	0,670	0,518
4	0,291	0,112	0,028	0,063	0,021
5	0,277	0,393	0,695	0,832	0,381
6	0,655	1,450	0,755	0,071	0,017
7	0,695	0,625	0,610	0,081	0,003
8	0,700	0,700	0,550	0,460	0,140

On observe des variations individuelles importantes; toutefois, l'activité catabolique est localisée au niveau de l'intestin grêle et du cæcum. En outre, la totalité de la flore n'est pas responsable du catabolisme de la choline. Par centrifugation différentielle, on isole en effet deux fractions dont les activités sont très différentes (la fraction 2 est obtenue par centrifugation du surnageant de la fraction 1).

TABLEAU II.

Flore obtenue.	Q choline.
1. Culot de centrifugation à 1 100 g (1 mn)	0,605
2. » » 6 000 g (30 s)	0,021

L'étude microbiologique de cette flore est en cours.

Nous avons observé que la dégradation de la choline est inhibée par diverses substances, telles que certains antibiotiques et certains ions métalliques.

TABLEAU III.

Inhibition du catabolisme de la choline par les antibiotiques (en p. 100 du témoin) *à la dose de* 10 $\mu g/cm^3$.

	Chlortétracycline.	Oxytétracycline.	Pénicilline G.	Streptomycine.	Chloramphénicol.	Bacitracine.
Moyennes	98,5	98	48	68	28	1
Valeurs extrêmes	99-97	100-95	91,5-20	72,4-52	89,5-10,5	2-0
Nombre d'observations	8	4	4	4	4	4

L'inhibition est particulièrement élevée et particulièrement constante dans le cas des tétracyclines.

En ce qui concerne les métaux, on trouvera ci-dessous les doses minima nécessaires pour inhiber totalement le catabolisme de la choline, exprimées en millicentigrammes par centimètre cube de l'ion métallique.

TABLEAU IV.

$CoCl_2$	5,6 $\mu g/cm^3$	$ZnSO_4, 7H_2O$	52 $\mu g/cm^3$
$CuSO_4, 5H_2O$	8 »	$PdCl_2$	66,1 »
$AgNO_3$	13,5 »	$Hg(CN)_2$	66 »
$AuCl_2$	24,7 »	$CdCl_2$	77,5 »

Nous avons vérifié que l'anion employé ne possède pas d'action inhibitrice propre.

Nous avons en outre observé que d'autres substances sont également inhibitrices; parmi celles-ci nous avons notamment étudié le tanin, le 2.4-dinitrophénol et l'acide 3-nitro 4-hydroxyphénylarsinique.

Nos résultats démontrent l'activité catabolique de la flore de l'intestin grêle du porc à l'égard de la choline. Le blocage de la dégradation de cette vitamine par la chlortétracycline peut rendre compte de l'action d'épargne observée par les auteurs cités précédemment. De plus, l'inhibition du catabolisme des acides aminés et de la choline au niveau intestinal, peut favoriser les processus de transméthylation, notamment dans le cas de régimes carencés ou déséquilibrés.

En conclusion, une fraction importante de la flore microbienne de l'intestin grêle du porc est capable de cataboliser la choline. Cette action est inhibée par certains antibiotiques et parmi ceux-ci les tétracyclines sont les plus actifs. Certains métaux, qui présentent une certaine parenté de structure électronique sont également inhibiteurs. L'action d'épargne de la choline observée notamment dans le cas de la chlortétracycline peut constituer l'un des facteurs de la stimulation de la croissance du porc par cet antibiotique.

(1) A. C. François et M. Michel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 124.
(2) M. Michel et A. C. François, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 808.
(3) M. Michel et A. C. François, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1770.
(4) W. G. Rohse et G. W. Searle, *Amer. J. Physiol.*, 181, 1955, p. 207.
(5) S. de La Huerga, P. Gyorgy, S. Waldstein, R. Katz et H. Popper, *J. Clin. Investigation*, 32, 1953, p. 1117.
(6) J. H. Baxter et H. Campbell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 80, 1952, p. 415.
(7) *Microdiffusion analysis and volumetric error*, p. 176.

ÉCONOMIE RURALE. — *Unicité et plasticité du virus bovipestique. A propos d'un virus naturel adapté sur petits ruminants.* Note (*) de MM. **Paul Mornet, Jean Orue** et **Yves Gilbert**, présentée par M. Clément Bressou.

L'unicité du virus pestique, démontrée par des tests sérologiques et immunologiques, est incontestable. Sa plasticité est grande, ainsi que le prouve la reconnaissance d'une affection nouvelle apparue sur le mouton et la chèvre, en Afrique Occidentale Française, provoquée par un virus bovipestique adapté à ces deux espèces.

L'*unicité* du virus bovipestique n'est plus contestée. Elle est démontrée par l'immunisation croisée. Il serait intéressant de compléter cette méthode par les tests sérologiques (séro-neutralisation et séro-protection) qui n'ont pas été suffisamment développés.

Dans le passé cette unicité fut parfois mise en doute, en particulier dans les régions d'endémie pestique. En effet, certains sujets offrent aux inoculations infectantes des réactions atypiques, frustes ou aberrantes qui peuvent faire penser à un type de virus doué de propriétés particulières. En fait, il est aisé de constater que cet aspect inaccoutumé du comportement du virus tient surtout à la réceptivité variable des bovins d'expérience. Et parfois aux manipulations malencontreuses subies par le virus dont les qualités se trouvent modifiées. Des passages successifs sur animaux très sensibles permettent au virus de retrouver son agressivité.

Cette différence de réceptivité des animaux est bien connue dans les divers pays soumis à l'endémie : les bovins de Corée sont plus sensibles que ceux du Japon, les buffles d'Indochine que ceux de l'Inde et les bœufs

Ankole de l'Ouganda ont la réputation d'être, en Afrique, très aisément contaminés.

En Afrique Occidentale Française, on observe tous les degrés de réceptivité, celle des zébus étant normalement moindre que celle des bœufs sans bosse. Il ne s'agit point là d'une qualité raciale mais d'un état consécutif à des contacts ou des imprégnations fréquents en zones d'endémie pestique, qui coïncident avec celles de l'habitat des bœufs à bosse.

Au cours de nombreuses expériences, utilisant des virus d'origine variée, nous avons toujours obtenu le même tableau clinique et les mêmes réactions immunologiques chez les bovins ayant une réceptivité entière.

Chez la Chèvre, la réceptivité naturelle est encore plus variable. Alors que les caprins de l'Inde sont fréquemment infectés, ceux d'Afrique offrent en général une résistance marquée. Le virus infectant de l'Inde n'est cependant pas différent du virus bovipestique habituel puisque, toujours dans l'Inde, il peut être à l'origine d'épizooties chez les bovins sous la forme classique.

Les caractères immunologiques du virus bovipestique sont identiques quelle que soit la source virulente. En effet, les vaccins tissulaires inactivés ou les virus-vaccins confèrent une protection solide contre un virus obtenu sur un animal quelconque ou provenant d'une région quelconque.

La *plasticité* du virus bovipestique est, par contre, très grande.

Naturellement, il peut infecter le bœuf, le zébu, le buffle domestique, le mouton et la chèvre, le porc, le buffle sauvage, le phacochère, les ruminants sauvages, etc.

Expérimentalement, il a pu être adapté, parfois même fixé, sur le suslik (*Citellus mongolicus ramosus*), la chèvre, le lapin, le cobaye, l'œuf de poule embryonné.

Les tests immunologiques et sérologiques effectués montrent que le virus fixé conserve les propriétés antigéniques du virus bovipestique [1].

Mais il est un problème qui vient de se poser à nous en Afrique Occidentale Française, c'est celui de l'infection naturelle du mouton et de la chèvre par un virus apparenté au virus bovipestique, adapté naturellement chez ces animaux et normalement non infectant pour le bœuf. Il détermine une affection appelée provisoirement « Peste des petits ruminants », apparue en 1940 en Côte-d'Ivoire et au Dahomey.

Cliniquement elle offre l'aspect de la peste bovine du gros bétail. Mais on sait qu'en Afrique Occidentale Française les moutons et les chèvres ne sont pas naturellement réceptifs à la peste bovine, et d'autre part il n'a jamais été signalé que les bovins au contact des moutons et chèvres infectés de P. P. R. (Peste des petits ruminants) aient été contaminés.

Des recherches étendues ont été effectuées depuis plus d'un an au Laboratoire Fédéral de l'Élevage à Dakar. Elles ont donné les résultats suivants :

1° La symptomatologie, les lésions macroscopiques et microscopiques, sont superposables à celles observées chez les bovins atteints de P. B. (Peste bovine).

2° Le virus de la P. P. R. est aisément transmissible par inoculation sous-cutanée de sang d'une chèvre malade à une chèvre saine. Il conserve toutes ses propriétés infectantes après lyophilisation pendant au moins un an.

3° Les bovins inoculés avec du sang de chèvre atteinte de P. P. R. font une infection inapparente et se révèlent immunisés contre une injection ultérieure de virus P. B.

4° La séro-neutralisation du virus P. P. R. par le sérum antibovipestique donne des résultats positifs. Le virus en présence de sérum normal est infectant aux dilutions 10^{-3} et 10^{-4} alors qu'il est inactivé aux mêmes dilutions en présence de sérum antibovipestique.

Des recherches ultérieures doivent permettre d'améliorer cette technique et de préciser plusieurs points.

5° Certaines chèvres inoculées avec du virus-vaccin bovipestique lapinisé (virus P. B. fixé sur lapin par passages successifs) sont immunisées contre l'injection de virus P. P. R.

Il semble donc bien que le virus P. P. R. soit une variante du virus P. B.

Mais plusieurs questions restent à résoudre :

1° Quelle est l'origine de ce virus : est-ce un virus-vaccin caprinisé ou lapinisé (vaccins utilisés actuellement en Afrique Occidentale Française pour l'immunisation des bovins) adapté aux petits ruminants ou au contraire un virus « sauvage » P. B. modifié par passages sur ces animaux ?

La seconde hypothèse paraît plus plausible car les méthodes vaccinales par virus-vaccins n'ont été vulgarisées qu'après l'apparition de la P. P. R.

2° Ce virus P. P. R. ne constitue-t-il pas un danger potentiel pour l'expansion de la P. B. chez les bovins et ne complique-t-il pas la prophylaxie de cette affection? Ce qui rejoint *pro parte* les préoccupations de G. Ramon ([2]) à propos des « Porteurs et vecteurs de germes microbiens ».

Enfin l'épidémiologie même de la P. P. R. soulève un autre problème, celui des provirus ([3]) et des virus latents ([4]). En effet, chaque fois que nous avons observé la maladie, elle est apparue *de novo*, à l'occasion d'un changement d'habitat et de régime chez les chèvres, animaux très sensibles aux *circumfusa*.

Comme ces virus latents n'ont pas fait l'objet d'observations scientifiques chez les animaux supérieurs, peut-être faut-il incriminer simplement l'existence de « porteurs sains ? »

Conclusion. — L'unicité du virus bovipestique est démontrée par les tests sérologiques et immunologiques. Par contre, sa plasticité est très

grande et des passages en série sur certains animaux permettent de fixer sa virulence sans modifier ses qualités antigéniques.

Une affection nouvelle, apparue sur les petits ruminants en Afrique Occidentale Française, est provoquée par une variante du virus bovipestique, naturellement adapté sur moutons et chèvres. Son épidémiologie revêt un caractère particulier et risque de compliquer la prophylaxie de la peste bovine chez le gros bétail.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) J. NAKAMURA et coll., *Amer. J. Vet. Res.*, **16**, 1955, p. 71.

(2) *Bull. Off. Int. Épiz.*, **45**, 1956, p. 8.

(3) F. JACOB, *Les bactéries lysogènes et la notion de provirus*, Masson et Cie, Paris, 1954.

(4) P. HAUDUROY, *Problèmes actuels de Virologie*, Masson et Cie, Paris, 1954.

IMMUNOLOGIE. — *Immunisation expérimentale contre* Rickettsia burneti *par un vaccin tué.* Note (*) de M. **FRANCIS ROGER** et Mme **ANNIE ROGER**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'injection dermique d'une suspension formolée de *Rickettsia burneti* entraîne rapidement chez le Lapin une triple réponse immunologique. On constate, en effet, l'apparition d'anticorps sériques agglutinants, de phénomènes allergiques cutanés et, surtout, d'une immunité solide. L'importance du fait est considérable car il est reproductible chez de gros animaux dont les avortements sont fréquemment dus à *Rickettsia burneti*.

L'antigène que nous avons utilisé pour l'immunisation des animaux était représenté par une suspension de corps rickettsiens en eau physiologique formolée à 2 °/₀₀, obtenue au départ de sacs vitellins très riches et purifiée par agitation en liquides non miscibles et centrifugation (souche C_9 de P. Giroud et P. Le Gac). Nous avons pratiqué l'injection vaccinale dans le derme avec 80 Unités Fixantes par lapin (1 cm^3); une expérience antérieure avec *Rickettsia burneti* vivante nous avait, en effet, montré la supériorité de la voie d'introduction dermique pour la production des anticorps fixants et agglutinants.

Nous avons recherché la réponse immunologique par trois principales techniques : la microagglutination sur lame de P. Giroud et M. L. Giroud, l'intradermo-réaction et l'épreuve virulente.

Les anticorps sériques agglutinants ont pu être décelés dès le 4e jour à la dilution spécifique de 1/10e; leur niveau s'est maintenu, en moyenne, à 1/1280e après le 10e jour.

La réactivité du derme a été étudiée avec la suspension vaccinale diluée : la dose utilisée (1 U. F. sous 0,1 cm^3) n'a provoqué aucune réaction chez

les animaux neufs; les contrôles pratiqués avec un antigène œuf préparé dans les mêmes conditions que l'antigène rickettsien sont demeurés négatifs chez les animaux allergiques. Dans ces conditions, la pleine réactivité du derme n'est atteinte qu'au 5e jour : les réponses allergiques, le plus souvent nécrotiques, apparaissent en 24 h et atteignent leur maximum en 48 h. Cette sensibilisation acquise post-vaccinale ne semble pas due à des anticorps sériques pour deux principales raisons : d'une part, elle ne s'accompagne pas de phénomènes anaphylactiques généraux puisque l'injection rapide intraventriculaire gauche de 40 U. F. (0,5 cm^3) n'est suivie d'aucun accident; d'autre part, elle n'est pas transmissible passivement par le sérum de l'animal sensibilisé et ne donne lieu à aucun phénomène de Praussnitz-Küstner. Par tous ses caractères, l'allergie conférée par le vaccin paraît donc extrêmement voisine de l'allergie tuberculinique.

On a réalisé l'épreuve virulente à l'aide de deux souches distinctes de *R. burneti*. L'inoculation a eu lieu dans le péritoine des lapins avec 500 à 700 U. F.; elle a porté chaque fois sur des lots de trois animaux : un lapin neuf, un vacciné et un lapin guéri depuis plus de huit jours de l'infection hautement fébrile causée par l'inoculation dermique de 500 U. F. de rickettsies vivantes.

Les animaux neufs ont présenté à partir du 3e jour une température à 41° C et sont morts généralement au 5e jour. La culture des rickettsies a été massive surtout dans les vaginales mais aussi dans le péritoine; il y avait peu de rickettsies dans la rate et encore moins dans les autres organes.

Les animaux vaccinés ou antérieurement inoculés ont parfaitement résisté à l'épreuve. Lorsqu'on les a sacrifiés à la mort des témoins, les frottis de leurs divers organes n'ont pas révélé de rickettsies.

Il est possible que l'immunité ainsi démontrée relève partiellement au moins d'anticorps sériques protecteurs. Le temps de survie des souris inoculées par voie péritonéale avec *R. burneti* vivante (100 U. F.) est, en effet, doublé si ces rickettsies ont été préalablement incubées à 37° en présence d'un sérum de lapin vacciné ou immunisé. Quel qu'en soit le mécanisme, l'immunité provoquée par le vaccin rickettsien tué est indiscutable : son apparition s'accompagne toujours d'un niveau élevé d'anticorps sériques et d'une intense réactivité cutanée de sorte qu'il est possible d'apprécier les résultats de la vaccination par des tests sans danger utilisables *in vitro* ou *in vivo* et sans avoir recours à l'épreuve.

Ces résultats présentent un grand intérêt car *R. burneti* n'est pas seulement responsable des affections humaines qui entrent dans le cadre de la fièvre Q mais aussi d'avortements nombreux des ovins, des caprins et des bovins. En France même, l'incidence économique de ces avortements rickettsiens est loin d'être négligeable d'autant qu'ils échappent

au traitement par les antibiotiques spécifiques puisque le diagnostic n'est posé qu'après l'avortement lui-même. On se trouve donc conduit à envisager une solution d'ordre prophylactique et les faits que nous rapportons ici nous paraissent de nature à faire envisager avec faveur la vaccination spécifique.

Dans le but d'apprécier les possibilités d'application d'une telle méthode au gros bétail, nous avons procédé à l'immunisation dermique de la Chèvre, en une seule fois et avec des doses trois fois plus faibles au kilogramme (15 U. F.). Le succès de cette tentative s'est révélé total et le niveau des anticorps a été presque aussi élevé que chez le Lapin.

(*) Séance du 4 juin 1956.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Présence de corpuscules d'aspect virusal dans des cellules spléniques et médullaires de poussins leucémiques et normaux.* Note (*) de MM. **E. Lucio Benedetti**, **Wilhelm Bernhard** et **Charles Oberling**, présentée par M. Robert Courrier.

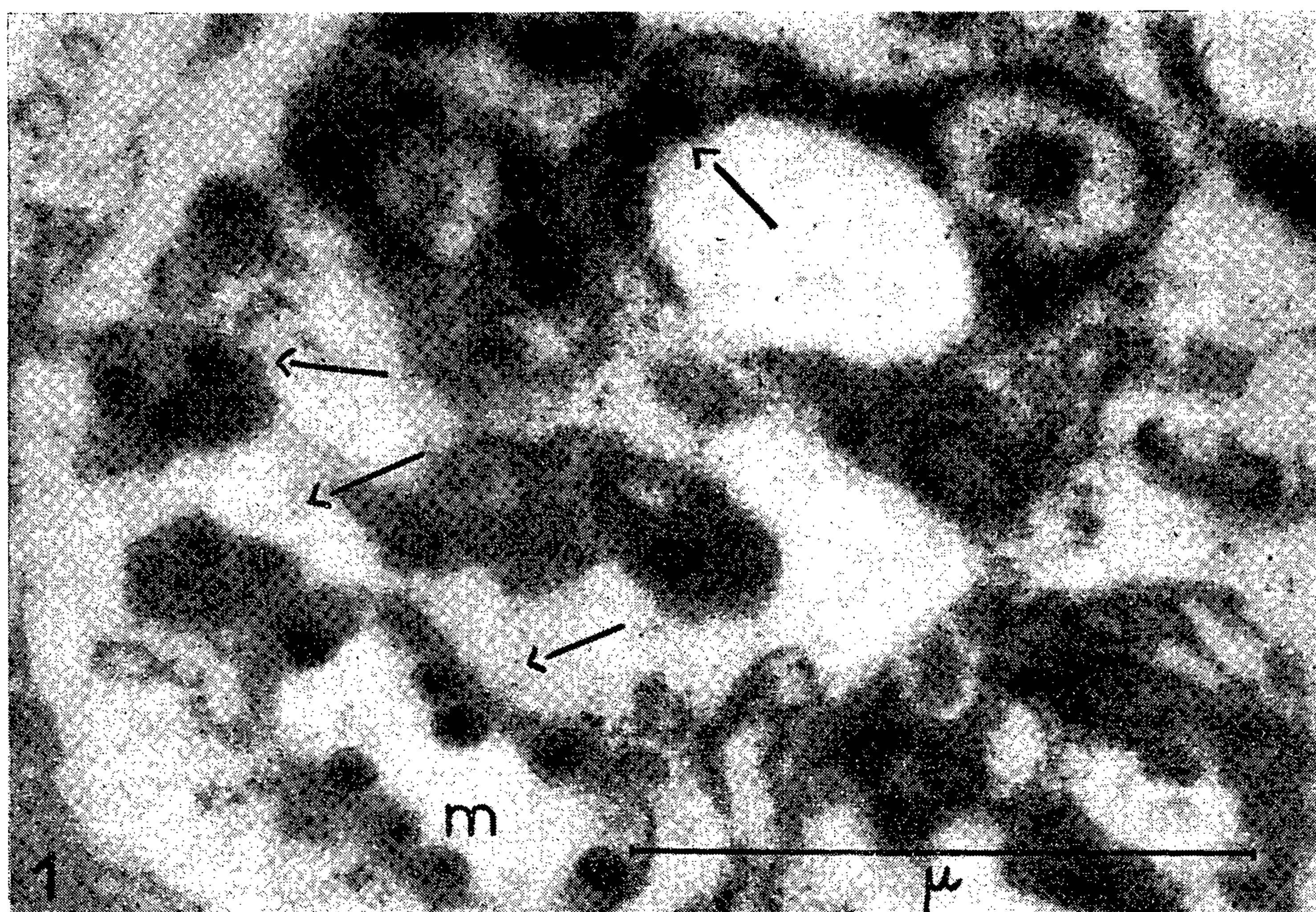
Le microscope électronique a révélé dans des coupes ultra-fines de rate et de moelle osseuse de poussins normaux ou atteints d'une érythromyéloblastose, l'existence d'inclusions contenant des particules d'apparence virusale. Il existe des rapports étroits entre ces éléments et le chondriome.

Dans le but de mettre en évidence l'agent causal de l'érythromyéloblastose aviaire (souche E. H.), 24 poussins âgés de 3 à 21 jours, ont été inoculés par voie intramusculaire, avec un broyat de tissu hépatique et splénique provenant de poulets morts de cette affection.

Le contrôle périodique des frottis colorés au Giemsa a révélé chez tous les animaux la présence, dès le sixième jour, d'une leucémie à prédominance érythroblastique. Celle-ci, d'évolution rapide, cause la mort des animaux en 8 à 12 jours.

La rate et la moelle de la diaphyse fémorale de tous ces animaux ont été fixées pendant une heure à l'acide osmique tamponné selon Palade, inclues dans le méthacrylate de butyle et coupées à l'ultramicrotome Sorvall.

L'examen de ces tissus au microscope électronique a montré l'existence d'inclusions cytoplasmiques très particulières dans certaines cellules, de type principalement réticulaire. Ces inclusions, sans localisation précise, sont au nombre de une à trois dans la portion cytoplasmique intéressée par la coupe. Elles sont rondes ou ovalaires. Leur taille, qui varie entre celle de petites et de grosses mitochondries, peut atteindre $0,8 \times 1,3\ \mu$. Délimitées par une membrane simple, exceptionnellement double, elles renferment de nombreuses particules dont l'aspect peut suggérer une nature virusale. Ces particules sont sphériques et mesurent en moyenne



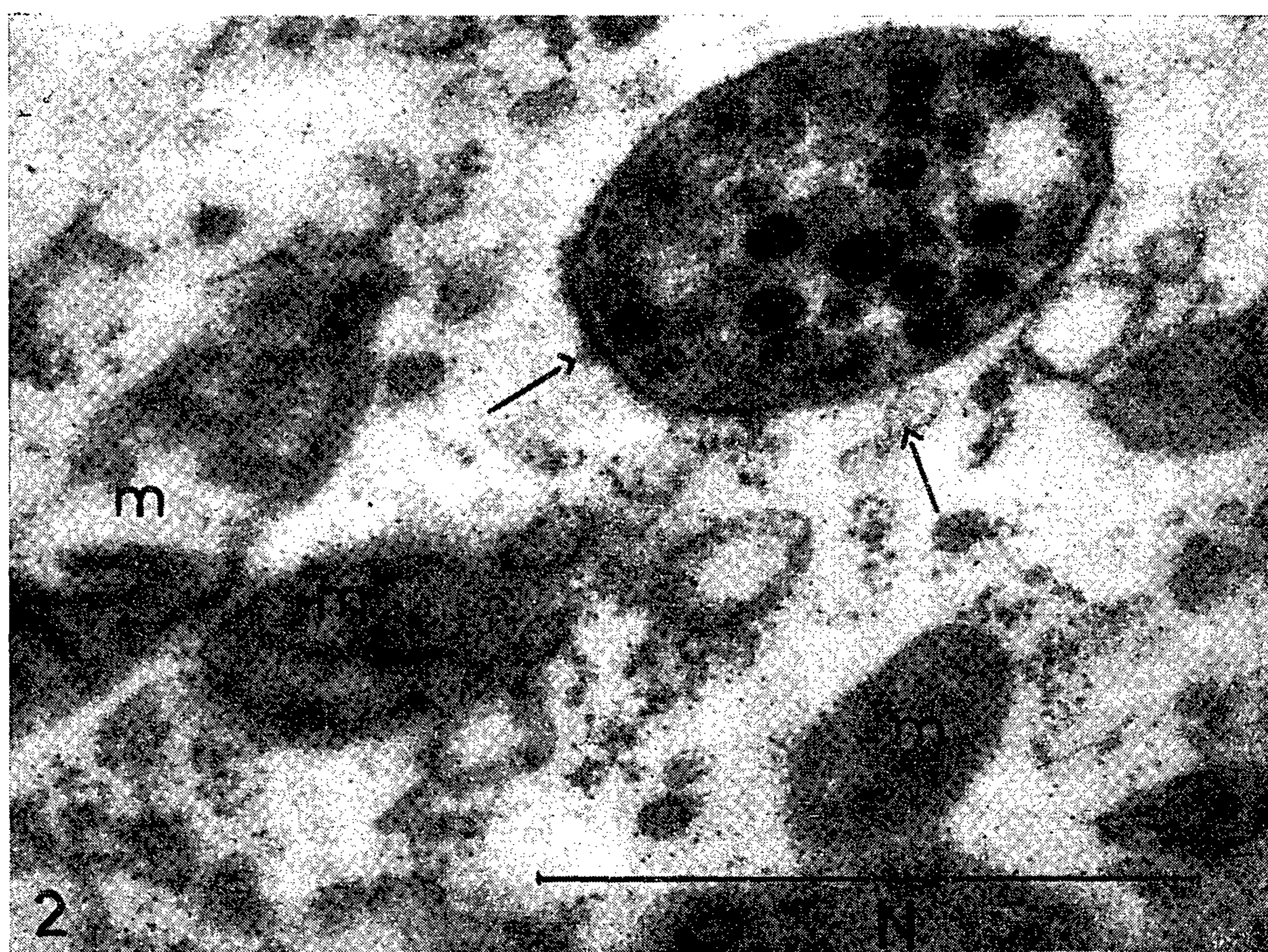


Fig. 1. — Cytoplasme d'une cellule réticulaire de rate leucémique.
Particules d'aspect virusal (→) dans une mitochondrie (m). Gross. : × 66 000.

Fig. 2. — Corps d'inclusion formé par les mêmes particules (→) dans une cellule réticulaire de moelle osseuse leucémique. m = mitochondries et N = bordure d'un noyau. Gross. : × 72 000.

de 75 à 80 mμ. Celles-ci sont entourées d'une membrane et contiennent un « noyau » central très dense, d'un diamètre de 30 à 40 mμ.

Elles peuvent, par centaines ou par milliers, représenter le contenu unique de ces inclusions ou lorsqu'elles sont moins nombreuses, coexister avec de grosses vésicules claires. Enfin, elles baignent fréquemment dans une masse dense, très homogène et finement grenue, représentant peut-être un véritable viroplasme.

Il a été possible de montrer l'origine mitochondriale de certaines de ces inclusions, soit par leur forme extérieure allongée (*fig.* 1), soit surtout par la persistance d'une double membrane et de crêtes internes identiques à celles de mitochondries normales. Toutes ces inclusions sont peut-être d'origine mitochondriale. Toutefois, lorsqu'elles contiennent un grand nombre de corpuscules et atteignent une taille dépassant celle des mitochondries normales, aucun élément structural caractéristique n'est plus décelable (*fig.* 2).

Ces formations ont pu être retrouvées, soit dans la moelle osseuse, soit dans la rate chez 12 des 24 poussins leucémiques (50 %). Mais, il a été également possible de les mettre en évidence chez des poussins considérés comme normaux : 3 sur 24 animaux (12,5 %) ont présenté un nombre limité de particules d'aspect virusal.

Enfin, l'examen de la rate de six embryons de poulets âgés de 9 à 13 jours, est resté négatif.

La signification exacte de ces éléments reste à déterminer : leur nature virusale paraît probable, mais il est encore impossible de savoir s'il s'agit d'un virus saprophyte ou de l'agent causal de cette maladie. Quoi qu'il en soit, leur multiplication à l'intérieur de mitochondries est un fait important à retenir.

Le virus de la leucose érythromyéloblastique a été isolé par Beard et coll. ([1]), ([2]) par ultracentrifugation du plasma sanguin et montré au microscope électronique. Leurs études ont été confirmées par Harel et Vigier ([3]). D'après ces travaux, la taille des particules aplaties par le procédé de préparation est de 80 à 120 mμ. Mais, ces préparations ombrées ne permettent pas la mise en évidence de leur structure interne, excluant ainsi l'identification morphologique.

Cependant, ces corpuscules d'aspect virusal dans les cellules d'animaux leucosiques sont morphologiquement superposables à ceux retrouvés par Gaylord ([4]) et nous-mêmes ([5]) dans le Sarcome de Rous et par Haguenau, Rouiller et Lacour ([6]), ([7]) dans l'Endothéliome de Murray-Begg. Mais, dans ces tumeurs on ne les rencontre guère sous forme d'inclusions. Les particules considérées comme des virus sont presque exclusivement localisées le long de la surface cellulaire. Les rapports existant entre tous ces éléments restent à préciser.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) D. Beard, E. A. Eckert, T. Z. Csaki et J. M. Beard, *Proc. Soc. Exp. Biol. Méd.*, **75**, 1950, p. 533-536.

(2) D. G. Sharp, E. A. Eckert, D. Beard et J. W. Beard, *J. of Bact.*, **63**, 1952, p. 151-161.

(3) J. Harel et P. Vigier, *Bull. du Cancer*, **40**, 1953, p. 186-193.

(4) W. H. Gaylord, *Cancer Res.*, **15**, 1955, p. 80.

(5) W. Bernhard et P. Vigier (en préparation).

(6) F. Haguenau, C. Rouiller et F. Lacour, *Bull. du Cancer*, **42**, 1955, p. 350-357.

(7) C. Rouiller, F. Hagueneau, A. Goldé et F. Lacour, *Bull. du Cancer*, **43**, 1956, p. 10-22.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 30 m. L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1956.

Traité de pharmacie chimique. T. I. *Chimie minérale*. T. II. *Chimie organique : Série acyclique* (Composés non azotés). *Série cyclique* (Composés non azotés). T. III. *Chimie organique : Série cyclique* (Composés organiques azotés). *Série hydroaromatique*. *Série terpénique*. *Stérols et acides biliaires*. *Vitamines*. *Hormones*. *Composés organominéraux*. T. IV. *Chimie organique : Composés hétérocycliques*. *Matières colorantes artificielles*. *Antihistaminiques*. *Alcaloïdes*. T. V. *Chimie organique*. *Hétérosides*. *Protides*. *Produits antibiotiques*. *Table alphabétique des Tomes II à V*. Quatrième édition, publiée sous la direction de Paul Lebeau, par Maurice-Marie Janot, avec la collaboration de Marcel Guillot, Yves Raoul, Marcel Chaigneau, Guillaume Valette, André Morette et P. Corriez. Paris, Masson, 1955-1956; 5 vol. 23 cm.

Traités de l'équilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l'air, par Blaise Pascal, in *Les Maîtres de la pensée scientifique*. Reproduction en fac-similé de l'édition de 1819. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 22,5 cm.

René Leriche 1879-1955, par Maurice Chevassu. Extrait de la Revue « *Histoire de la médecine* », n° 3, mars 1956; 1 fasc. 23,5 cm.

Mémorial des sciences physiques. Fasc. **61**. *Quelques questions actuelles concernant les enzymes*, par Eugène Aubel. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25,5 cm.

Gnomonique ou traité théorique et pratique de la construction des cadrans solaires suivi de Tables auxiliaires relatives aux cadrans et aux calendriers, par Guillaume Bigourdan. Nouveau tirage. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 vol. 23 cm.

Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en 1939. T. II, (2e partie C-F), par PIERRE BONNET. Toulouse, Les artisans de l'imprimerie. Douladoure, 1956; 1 vol. 25 cm (présenté par M. M. Caullery).

The literature on streptomycin 1944-1952, by SELMAN A. WAKSMAN. New Jersey, Rutgers University Press New Brunswick, 1952; 1 vol. 23,5 cm.

Studies in the physiology of Coprinus. Inaugural dissertation, by LISBETH FRIES. *Thèse.* Uddevalla, Bohusläningens AB, 1956; 1 fasc. 23 cm.

On the Early Ordovician of Sweden. Stratigraphy and Fauna, by TORSTEN E. TJERNVIK. Reprinted from *The Bulletin of the geological institutions of Uppsala.* Vol. XXXVI. *Thèse.* Uppsala, The palaeontological institution of the University, n° 9, 1956; 1 vol. 25,5 cm.

Acta chirurgica scandinavica. Supplementum 209. *Infection of Burns.* Part I : *A Bacteriological and Clinical Study of* 99 *cases.* Part II : *Animal experiments; Burns and total Body X-irradiation*, by BENGT KÖRLOF. *Thèse.* Stockholm, 1956; 1 fasc. 24 cm.

The University of California botanical garden expeditions to the Andes (1935-1952). *With Observations on the Phytogeography of Peru*, by T. H. GOODSPEED and H. E. STORK. Extrait de *University of California publications in Botany.* Vol. XXVIII, n° 3, 1955. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1955; 1 fasc. 26 cm.

Eesti NSV Teaduste Akademia zoologia Ja Botaanika Institut. *Eesti NSV Floora.* II. Koostanud K. EICHWALD, S. TALTS, A. VAGA ja, E. VAREP. Tallinn, Eesti riiklik Kirjatus, 1956; 1 vol. 27 cm.

La république sociale soviétique. Essai de géographie économique, par M. I. ROSTOVTSEV et I. TARMISTO. Tallinn, 1955; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'informations scientifiques. *Referationy Journal. Geografia referaty*, nos 1 et 2. Moscou, 1956; 2 vol. 26 cm (en langue russe).

Ve Congrès international de Chronométrie, 1-5 octobre 1954. *Procès-verbaux et Mémoires* recueillis par PAUL LIBESSART et présentés par RENÉ BAILLAUD. Vol. II. Numéro spécial des *Annales françaises de chronométrie.* Observatoire national de Besançon, 1956; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. A. Pérard).

Bulletin de la Société d'étude du XVIIe *siècle. La science au* XVIIe *siècle.* N° 30, janvier 1956. Paris, Au Siège social de la Société; 1 fasc. 21 cm.

La recherche et l'industrie textile. Son développement dans le monde, en France, et sur le plan régional, par JEAN MEYBECK. Extrait du *Bulletin* nos 3-4 1955 *de la Société industrielle de Mulhouse;* 1 fasc. 28 cm.

Pedro Vicente Maldonado. Un cientifico de America, por NEPTALI ZUÑIGA. Madrid, Publicaciones españolas Fernando El Santo, 1951; 1 vol. 24,5 cm.

École normale supérieure. *Séminaire Henri Cartan*, 7e année 1954-1955. *Algèbres d'Eilenberg-Maclane et homotopie.* Deuxième édition multigraphiée revue et corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Colonial placer mining in Colombia, by ROBERT C. WEST. Louisiana State University Press, Baton rouge, s. d.; 1 fasc. photocopié, 22,5 cm.

Atti della Accademia nazionale dei Lincei. Anno CCCLII, 1955. *Memorie.* Serie III, Vol. IV. Fasc. 5. *Un problema isoperimetrico per la determinazione della forma di una nave*, par CARLO PUCCI. Roma, 1955; 1 fasc. 27 cm.

The structure of chloroplats, by HÅKAN LEYON. *Thèse.* Uppsala, Institute of Biochemistry, 1956; 1 fasc. 23 cm.

The Mechanism of Metal-Ion. Activation of enzymes studies on enolase, by Bo G. Malmström. *Thèse*. Uppsala Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Extinct natural radioactivity : Possibilities and Potentialities, by Truman P. Kohman, in *Annals of the New York Academy of Sciences*. Vol. LXII, art. 21. New York, Roy Waldo Miner, 1956; 1 fasc. 23 cm.

Extraits de *Proceedings of the United States National Museum*. N° 3342. Vol. CIV, p. 151-319 : *Biology and Taxonomy of North American beetles of the subfamily geotrupinæ with revisions of the Genera bolbocerosoma, eucanthus, geotrupes and peltotrupes* (Scarabæidæ), by Henry F. Howden. N° 3346. Vol. CIV, p. 525-621 : *Modifications of Pattern in the aortic arch system of birds and their phylogenetic significance*, by Fred H. Glenner. N° 3354. Vol. CV, p. 101-154 : *Three miocene porpoises from the Calvert Cliffs, Maryland*, by Remington Kellogg. N° 3357. Vol. CV, p. 207-220 : *Contributions to the nomenclature, systematics and morphology of the Octocorallia*, by Frederick M. Bayer. Washington, Smithsonian Institution United States National Museum, 1955; 4 fasc. 24 cm.

Sesja Kopernikowska 15-16 *septembre* 1953. Polska Akademia Nauk. Warszawa, 1955, Paustwowe Wydawnictwo Naukowe; 1 vol. 25 cm.

Paolo Ruffini, par Gustavo Barbensi. Modena, Accademia di Scienze lettere e Arti, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Tomografic studies on the normal and injured Knee, by Stig Fagerberg. *Thèse* in *Acta Radiologica*, supplementum 138. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB; 1 fasc. 25 cm.

Revue internationale d'ethnopsychologie normale et pathologique. Vol. I, n° 00. Tanger, chez Charles Pidoux, 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

Sur un hexagone associé à un triangle, par Victor Thébault, in *Mathesis*, T. LXV, n°s 1-2-3, 1956; Paris, Gauthier-Villars, et Gembloux, Jules Duculot, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Un cas très particulier d'humification au désert, due à l'activité des micro-organismes dans le sol de Nebka, par Charles Killian. Alger, Publications du C. N. R. S., 1944; 1 fasc. 24 cm.

Pédobiologie des terres astiennes aux environs d'Alger et des sols rouges qui en dérivent, par Charles Killian, in *Revue canadienne de biologie*. Vol. VI, n° 1. Montréal, 1947; 1 fasc. 25,5 cm.

Extrait du *Bulletin de l'Institut français d'Afrique noire*. T. XIII, 1951 : *Germination et développement post-embryonnaire de* Genlisea africana et *Observations biologiques sur un Ascomycète parasite du* Cyathea Dregeri, par Charles Killian. Dakar, IFAN; 2 fasc. 25 cm.

— Id. *Desert Research*, 7-14 May 1952 : *La végétation autour du Chott Hodna, indicatrice des conditions culturales et son milieu edaphique* (Résultats préliminaires), par Charles Killian; 1 fasc. 24 cm.

National Physical Laboratory. *Mass Spectrometer Researches*, by G. P. Barnard. London, Her Majesty's Stationery Office, 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUIN 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur M. WALTER SYDNEY ADAMS, Associé étranger de l'Académie des Sciences,

par M. **JULES BAILLAUD.**

WALTER SYDNEY ADAMS, décédé le 11 mai 1956, Correspondant de l'Institut de France depuis 1935, Associé étranger de notre Académie depuis 1945, fut un des astronomes américains qui contribuèrent avec le plus d'efficacité au développement prodigieux de l'Astronomie depuis le commencement de ce siècle.

Né à Antioche (Syrie) de parents américains, le 20 décembre 1876, il fit ses études au Collège de Darmouth. Après avoir passé deux ans à l'Université de Chicago pour prendre ses grades universitaires, il séjourna pendant une année à Munich où il fut l'élève en Astronomie de deux des astronomes les plus notables de cette époque, Seeliger et Schwarzschild.

En 1901, Georges Hale, alors directeur de l'Observatoire Yerkes, l'introduisit dans cet observatoire comme assistant en lui donnant comme service la détermination spectroscopique des vitesses radiales. En 1904, quittant l'Observatoire Yerkes pour diriger l'Observatoire du Mont Wilson qu'il venait de créer, il emmena avec lui W. S. Adams dont il avait appris à connaître les qualités. Tout d'abord assistant, Adams reçut le titre d'astronome en 1909. Durant les fréquentes absences du Docteur Hale, il faisait fonction de directeur; en 1913, ce rôle lui fut confirmé par le titre d'assistant-director; en 1923, à la retraite de George Hale, il devint directeur de l'Observatoire. Il prit lui-même sa retraite en 1946, mais il resta attaché au Mont Wilson en qualité de Research Associate of stellar spectroscopy. Il se retira définitivement en 1950.

Jusqu'à la mise en service du télescope de 60 inch, en 1909, W. S. Adams se consacra à la Physique solaire. Ensuite, il fut chargé de la Spectroscopie stellaire. Entre temps, il participa à des recherches de laboratoire avec Gale sur les propriétés et la classification des raies spectrales et il fut chargé de la direction du bureau des calculs de l'Observatoire.

En Physique solaire, ses travaux les plus notables se rapportent à la vitesse de rotation du Soleil et au spectre des taches.

La rotation du Soleil est un phénomène complexe. Le Soleil n'est pas un corps solide; il a des mouvements différents à différentes latitudes et à différents niveaux. Jusqu'aux travaux d'Adams la détermination de sa vitesse de rotation reposait principalement sur l'observation du déplacement des taches solaires sur le disque, mais les résultats individuels présentaient des divergences notables, comme si chaque tache avait une dérive qui lui fût propre. De plus les taches n'apparaissent que dans des zones assez étroites de part et d'autre de l'équateur solaire. Il importait d'obtenir des valeurs de la durée de rotation pour des zones beaucoup plus proches du pôle que celle où les taches prennent naissance. W. S. Adams s'attaqua à ce problème en 1906 lorsque le Snow Telescope fut mis en service. Il fit reposer ses mesures sur le déplacement relatif des raies spectrales à l'Est et à l'Ouest du limbe; il réussit à mesurer les vitesses de rotation des diverses zones avec une erreur probable de $\pm 0{,}002$ km/s. Il obtint ces vitesses jusqu'à la latitude de 75°, montrant que la durée de rotation auprès du pôle est d'environ 34 jours alors qu'à l'équateur elle n'est que de 24,65 jours.

Adams prit aussi une part importante aux études sur le spectre des taches. L'examen de plus de 11 000 spectres lui donna des informations essentielles sur les conditions physiques et chimiques régnant dans ces régions du Soleil. Elles conduisirent à la conclusion que les taches ont une température plus basse que celle de la photosphère et qu'elles sont le siège de champs magnétiques. Quelques années plus tard, George E. Hale devait entreprendre une étude approfondie du magnétisme des taches et démontrer par la mise en évidence du phénomène de Zeeman ce que les observations d'Adams avaient laissé pressentir.

En Spectroscopie stellaire, Adams utilisa d'abord le télescope de 60 inch pour l'obtention, avec une très grande dispersion, de spectres d'étoiles brillantes. Il ne cessa d'observer le spectre des novæ chaque fois qu'un de ces astres apparaissait. Avec le télescope de 100 inch, il fit une étude remarquable d'un astre très difficile à observer, le Compagnon de Sirius. Ce n'est qu'avec beaucoup de difficultés qu'on peut photographier le spectre de ce petit astre et distinguer les raies qui lui sont propres des raies dues à la lumière éclatante de l'étoile principale. Adams réussit cependant à reconnaître que les raies spectrales du Compagnon sont fortement déviées

vers le rouge par rapport à celles de Sirius. Cette déviation fut mise sur le compte du champ de gravitation créé par le Compagnon, de faible volume cependant, mais d'une densité considérable, évaluée à 60 000 fois celle de l'eau. Ce fut là une des vérifications importantes de la théorie de la relativité.

Sur la suggestion de Kapteyn, Adams essaya de découvrir les traces d'une absorption sélective de la lumière par un milieu interstellaire, en comparant les spectres d'étoiles lointaines à ceux d'étoiles proches de même type spectral. Il conclut de ses observations que la lumière des étoiles lointaines est moins riche en radiations ultraviolettes que celle des étoiles proches. Ce fait peut assurément résulter d'une diffusion de la lumière par la matière interstellaire, mais il peut être aussi une propriété intrinsèque des étoiles d'un grand éclat absolu. Pour que des étoiles lointaines aient le même éclat apparent que des étoiles proches, il faut nécessairement que leur éclat absolu soit plus grand.

Cette étude spectrale des étoiles lointaines et des étoiles proches orienta Adams vers la recherche d'un procédé de détermination des éclats absolus des étoiles et le conduisit à la découverte capitale qu'il fit en 1914 en collaboration avec Kohlschütter : la possibilité de déterminer les magnitudes absolues des étoiles par la comparaison des intensités de certaines raies de leurs spectres. Cette découverte eut des conséquences de la plus haute importance. Elle permit la détermination des distances des étoiles par le simple examen de leur spectre; elle confirma la séparation des étoiles de types avancés en deux catégories, les géantes et les naines.

Jusqu'alors on déduisait la distance des étoiles des changements de perspective que le déplacement de la Terre sur son orbite doit faire subir à la position des étoiles sur la voûte céleste. Mais le diamètre de l'orbite terrestre est infime par rapport à la distance des étoiles et ce changement de perspective n'est sensible que pour les étoiles les plus proches de nous. La méthode d'Adams, au contraire, s'applique quelle que soit la distance de l'astre; il suffit qu'on puisse en obtenir un spectre convenable, ce qui ne dépend plus que de la puissance des instruments employés. Les astronomes eurent ainsi le moyen de mesurer l'univers sans être limité dans leurs mesures par la petitesse de l'orbite terrestre. Ce fut là un progrès considérable qui révolutionna nos connaissances du Monde sidéral. Vers la même époque d'autres méthodes furent mises en œuvre pour obtenir les magnitudes absolues des étoiles. Celle d'Adams fut la première qui parut applicable à un nombre illimité d'étoiles et qui donna aux astronomes l'espoir de mesurer la Galaxie jusqu'à ses confins.

Si cette méthode de mesure des distances stellaires, qui a donné un essor nouveau à l'Astronomie, est l'œuvre capitale de Walter S. Adams, en dehors de cette œuvre notre confrère a réalisé de nombreux travaux

dans tous les domaines de l'Astronomie. Citons en particulier une détermination de haute précision de la parallaxe solaire par des mesures spectrales, des informations importantes sur les atmosphères des planètes, beaucoup de données nouvelles sur la matière interstellaire. Son activité comme observateur ne s'est jamais ralentie; il a ainsi apporté une contribution personnelle substantielle à la production de l'observatoire qu'il dirigeait.

Comme directeur, il s'est montré un guide judicieux et compréhensif. Dans un de ses rapports sur l'activité de l'Observatoire du Mont Wilson, il expose comment il conçoit l'organisation du travail dans un établissement de recherche; elle doit être telle que tout progrès dans un certain champ puisse être appliqué aussitôt dans les divers champs auxquels l'établissement s'intéresse. Cela suppose une coordination des travaux qui ne peut être efficace que si l'autorité du directeur est bien reconnue de ceux qui mènent les différentes recherches. Walter S. Adams possédait cette autorité. Un de ses collaborateurs, F. H. Seares, dans la Notice qu'il a consacrée à notre confrère lorsque celui-ci quitta la direction du Mont Wilson, assure que ce n'est pas par accident si tant de recherches d'Adams, plus des deux tiers, ont été entreprises en collaboration avec d'autres membres du personnel, ceux-ci partageant ainsi avec lui le crédit aussi bien que l'effort.

Pendant les quarante années que Walter S. Adams a passées au Mont Wilson les progrès de l'Astronomie ont été considérables : beaucoup ont eu leur origine dans les travaux accomplis dans l'Observatoire qu'il dirigeait, un des plus puissants du monde. Il est juste d'en reporter les mérites pour une grande part aux directeurs éminents qui eurent pendant ces quarante années la responsabilité de l'Observatoire : tout d'abord, jusqu'en 1923, George E. Hale, le fondateur, puis, jusqu'en 1946, Walter S. Adams, son collaborateur de la première heure et son continuateur.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Observations sur le moustique anthropophile méditerranéen du groupe* pipiens, Culex berbericus *Roub*. Note de

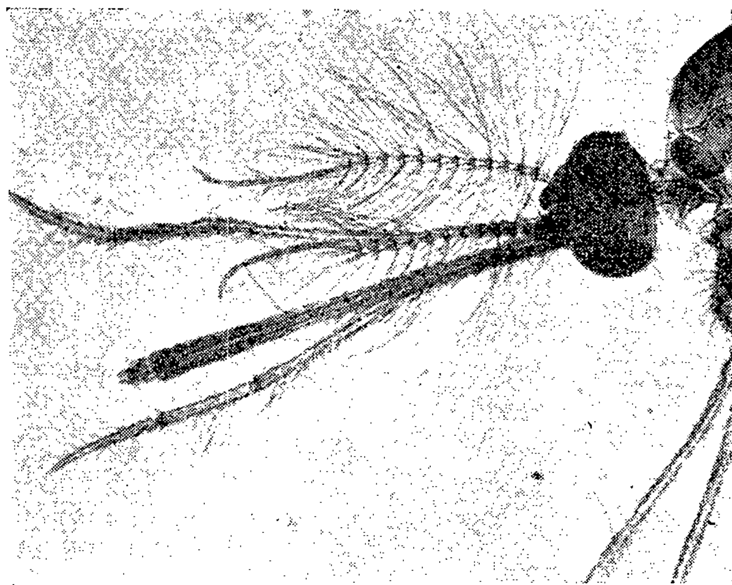
M. **Émile Roubaud** et **Sabbas Ghelelovitch**.

Des précisions biologiques et morphologiques sont données sur *Culex berbericus* étudié sur une souche originaire d'Antibes. Extérieurement indifférenciable du Culex autogène, ce moustique s'en distingue par une agressivité anthropophile plus franche, une eurygamie relative et l'absence complète de pouvoir autogène.

Une récolte de larves de Culex effectuée par l'un de nous l'été dernier, à Antibes, a permis de différencier une souche du moustique anthropophile méditerranéen appartenant au complexe *pipiens*, *C. berbericus* Roub.

Nous apportons ici de nouvelles précisions, tant morphologiques que biologiques, sur ce Culex encore relativement peu connu.

Morphologie. — Le *berbericus* ressemble étroitement à l'*autogenicus* Roub. Chez les mâles, la longueur des quatre premiers articles des palpes est constamment plus courte que celle de la trompe (*figure*). Dans les deux sexes, les incisions latérales ventrales à l'abdomen, caractéristiques du *pipiens*, sont peu marquées; les ponctuations médianes noires, tantôt présentes, tantôt absentes.



Culex berbericus ♂; région céphalique montrant l'extrémité du 4e article des palpes maxillaires plus courte que la trompe. × 30 env.

Chez les larves au 4e stade les indices suivants ont été relevés, sur 41 larves.

	Moyenne.	Minimum.	Maximum.
Indice siphonique	3,64 ± 0,05	3,13	4,56
Nombre de soies des touffes du siphon :			
1re paire	4,66 ± 0,20	2	7
2e »	4,27 ± 0,25	2	7
3e »	4,63 ± 0,19	2	7
4e »	3,41 ± 0,39	0	8
Peigne du siphon (nombre de dents)	12,45 ± 0,10	9	15

L'élevage poursuivi en cages de 1/10e de mètre cube, d'octobre 1955 à mai 1956, a permis d'obtenir au moins sept générations successives de l'insecte, au cours desquelles les caractéristiques biologiques précédemment définies pour ce Culex ont été confirmées.

La sténogamie vraie n'existe pas chez *berbericus* (souche pure). Les femelles ne se fertilisent pas dans un espace de 1100 cm^3 qui convient parfaitement à l'autogène. Un espace nuptial sub-sténogame correspondant à 1/10e de mètre cube permet la fertilisation, mais dans des conditions

limites. De même que dans des expériences antérieurement publiées ([1]) on a pu noter une régression de l'aptitude à la fertilisation, au cours de la captivité.

C'est ainsi qu'à la 3e génération (novembre 1955) sur 15 femelles en cage de 1/10e de mètre cube, avec un nombre équivalent de mâles, 9 ont été reconnues fécondées. A la 6e génération (février-mars 1956), sur 8 femelles 2 seulement furent fécondées. A la 7e génération (mars), sur 13 femelles en contact avec 22 mâles, deux fécondations seulement constatées. Plusieurs femelles sont demeurées, du 16 mars au 23 avril, avec un mâle, sans avoir été fécondées.

Activité reproductrice. — Le *berbericus* d'Antibes est homodyname comme l'autogène. A la température du laboratoire il s'est reproduit facilement, sans jamais manifester de diapause ovarienne. Anautogène comme le *pipiens pipiens*, il présente comme lui des barquettes de pontes allongées où l'on dénombre parfois plus de 300 œufs.

Agressivité. — L'une des caractéristiques les plus frappantes du *berbericus* réside dans sa forte agressivité anthropophile. Cette réaction a été contrôlée directement dans les cages de 1/10e de mètre cube. Les moustiques en vol libre attaquent la main avec insistance, aussitôt qu'elle y est introduite. Les attaques commencent vers le crépuscule; elles sont nulles pendant la journée. L'anthropophilie est supérieure à l'ornithophilie : dans une expérience, le 17 novembre, les moustiques ont complètement épargné un oiseau placé pendant toute la nuit dans la cage, alors qu'ils attaquaient la main immédiatement. Cette réaction trophique est l'inverse de celle du *pipiens*.

De même que les tendances sub-sténogames, l'agressivité régresse au cours de la captivité. Aux 6e et 7e générations, très peu de femelles ont pu être nourries de sang.

Hybridation. — Les ♂♂ *berbericus* s'hybrident facilement en petit espace avec les ♀♀ autogènes. Comme dans l'hybridation avec le *pipiens*, le caractère autogène est récessif à la première génération des hybrides. L'agressivité pour l'homme de ceux-ci se montre plus forte à la deuxième génération qu'à la première; la sténogamie vraie est observée, conjointement avec l'eurygamie, comme test de disjonction mendélienne.

En résumé, le *berbericus* apparaît constituer, dans le faisceau des trois entités biologiques qui caractérisent le complexe vrai du *pipiens*, comme un biotype bien individualisé. Voisin morphologiquement de l'autogène, il s'en différencie par une agressivité anthropophile encore plus marquée que celle de ce dernier, l'absence de sténogamie vraie et de pouvoir autogène.

Comme le *pipiens pipiens* il est anautogène, mais ses réactions anthropophiles suffisent à l'en distinguer, ainsi que le caractère homodyname et les particularités extérieures.

Le fait qu'il existe dans le complexe du *pipiens* deux Culex à tendances anthropophiles, l'un autogène, l'autre anautogène ne permet pas de maintenir l'appellation de *molestus*, arbitrairement choisie, par certains, comme pouvant permettre de caractériser spécifiquement, sans autre appellation valable, le Culex autogène.

(1) E. ROUBAUD, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1171.

ÉLECTROMÉTALLURGIE. — *Sur la préparation du chrome par électrolyse ignée.* Note (*) de Mlle **SUZANNE MARION** et M. **JEAN-LUCIEN ANDRIEUX**.

Parmi les nombreuses recherches sur la préparation du chrome par électrolyse ignée, ce sont celles effectuées dans des bains de chlorures alcalins additionnés de chlorure chromique qui ont particulièrement retenu l'attention des chercheurs (1), (2), (3), (4), (5). Les résultats obtenus n'ont généralement pas été satisfaisants car le métal que l'on recueille est toujours souillé d'oxyde de chrome très difficile à séparer.

Il nous a paru intéressant d'envisager la préparation de ce métal dans des bains analogues, mais fluorés.

Nous avons utilisé le fluorure de chrome $CrF_3.4H_2O$ obtenu par chauffage du fluorure $CrF_3.6H_2O$, entre 100 et 110°. (Au-dessus de 200°, ce dernier se décompose en Cr_2O_3). Nous l'avons dissous dans les fluorures alcalins ou alcalino-terreux ou même dans la cryolithe (6), et électrolysé à l'air, sous argon ou sous azote.

Les essais effectués à l'air nous ont permis de constater que le produit retiré des bains de cryolithe ne titrait que de 83 à 87 % Cr et qu'à l'attaque chlorhydrique, il laissait un résidu correspondant non à du sesquioxyde, mais probablement à un chromite d'aluminium, car son analyse chimique décèle la présence d'aluminium et un cliché aux rayons X présente des raies entièrement nouvelles. Par contre, le produit obtenu par électrolyse des mélanges eutectiques de NaF avec LiF, KF, CaF_2 ou MgF_2 peut titrer jusqu'à 94 % Cr : mais il est souillé d'oxyde et le rendement Faraday ne dépasse pas 20 %.

Nous avons alors repris ces électrolyses en atmosphère d'argon. Le creuset en charbon de 50 mm de diamètre, servant d'anode, était fermé par un couvercle de graphite. Ce dernier comportait un orifice pour l'arrivée d'argon et un autre central, pour le passage d'une baguette cylindrique de charbon, à l'extrémité de laquelle était fixée une tige de molybdène de 5 mm de diamètre servant de cathode. La baguette de charbon était isolée du couvercle par une perle réfractaire.

En électrolysant du fluorure de chrome dissous dans les mélanges eutectiques de NaF avec LiF, CaF_2 ou MgF_2, nous avons obtenu les résultats suivants, pour une intensité de 15 A.

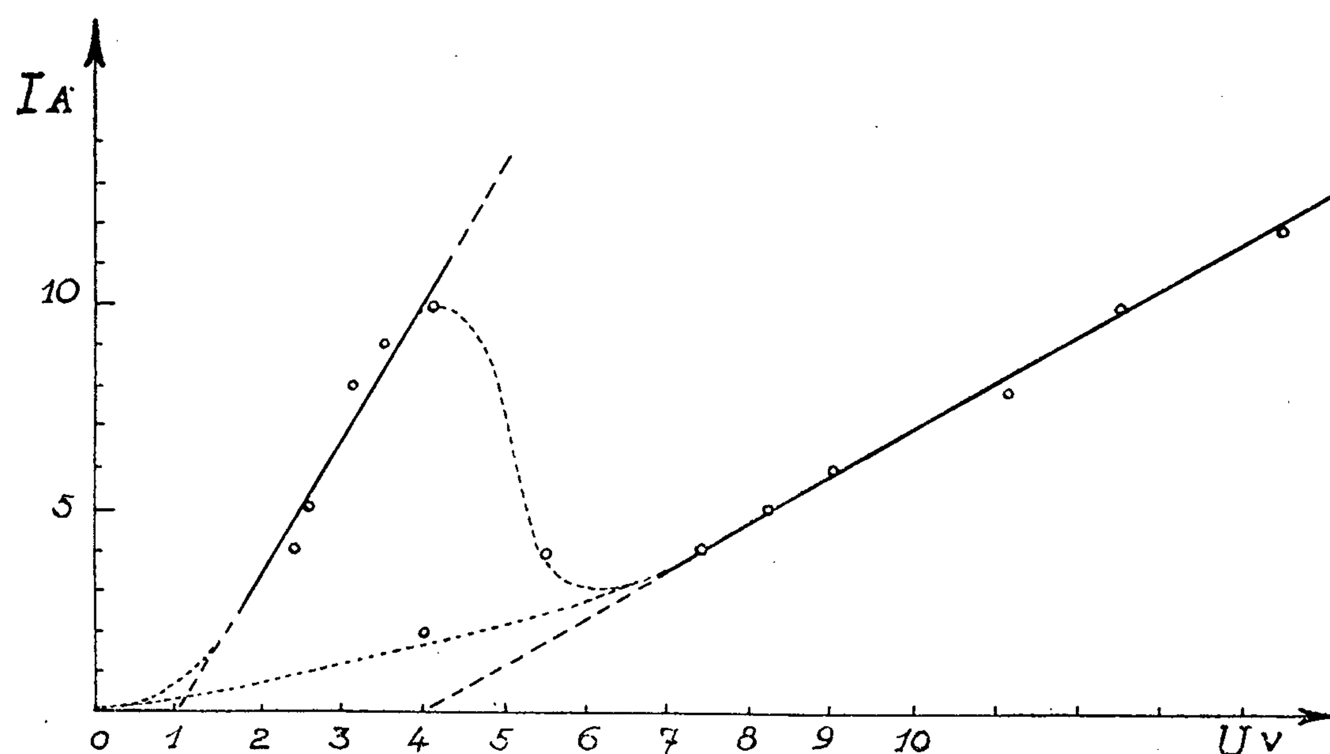
Bains.		Température (°C).	Tension (V).	Durée (mn).	Rendement Faraday (%).	Analyse du produit Fe %.	Cr %.
$CrF_3.4H_2O$: 2 NaF, 3 LiF :	20 g.... 130 g....	800	3,5 à 6	90	29	2,6	96,8
$CrF_3.4H_2O$: 3,3 NaF, 1,7 CaF_2 :	20 g.... 130 g....	950	4	90	30	2,7	95,8
$CrF_3.4H_2O$: 3 NaF, 5 MgF_2 :	20 g.... 130 g....	950	4	75	11	2,2	96,6

Le chrome se dépose sous forme de dendrites; mais ces bains sont difficilement désagrégés par l'acide nitrique et la séparation du métal est très longue.

On évite cet inconvénient en utilisant le mélange eutectique 2 NaF, 3 KF.

Une étude plus poussée de l'électrolyse de ce bain additionné de fluorure de chrome, montre que la tension joue un rôle important. Suivant qu'elle est supérieure ou inférieure à environ 4 V, il se produit ou non un dégagement de fumées blanches, d'autant plus abondant que cette tension est plus élevée. Parallèlement, les rendements en chrome et la grosseur des cristaux sont d'autant plus faibles que la tension est plus forte.

Ceci provient du fait que le chrome se dépose dès que la tension est supérieure à 1 V, mais qu'au-delà de 4 V environ, il se produit un dépôt simultané de chrome et de métal alcalin. C'est ce que mettent en évidence les courbes I(U), relatives à nos différents essais (l'une d'elles est reproduite ci-dessous). On sait, en effet, que la tension de décomposition du fluorure de chrome est inférieure à celle des fluorures alcalins ([7]).



Voici quelques résultats d'essais, dans lesquels nous avons employé 130 g du mélange eutectique 2 NaF, 3 KF et 20 g de $CrF_3 . 4 H_2O$.

Nos	Température (°C).	Tension (V).	Intensité (A).	Durée (mn).	Rendement Faraday (%).	Analyse du produit Fe %.	Cr %.
1........	800	3 à 7	15	35	42	2,2	96,8
2........	950	4	10	120	30	1,6	98,3
3........	800	4	15	90	39	1,9	97,1
4........	800	2,6 à 4,5	15	90	39	1,8	97,4

Dans les meilleures conditions de marche (essais 2, 3, 4), il est possible d'épuiser le bain en sels de chrome et d'obtenir avec un rendement Faraday de l'ordre de 40 %, un métal relativement pur se présentant sous forme de dendrites parfois très belles (essai n° 2) : le fer qu'il contient est dû aux impuretés des matières premières et en particulier du fluorure de chrome qui titre 0,8 % Fe_2O_3. Il est cependant possible d'éliminer une partie de ce fer en effectuant une préélectrolyse à tension inférieure à 1 V. Grâce à ce procédé, nous avons pu obtenir des cristaux ne contenant plus que 0,8 % Fe pour 99,1 % Cr.

Une préparation du chrome analogue à celle de l'aluminium, qui consisterait à électrolyser le bain ci-dessus, additionné de sequioxyde de chrome, ne peut être envisagée, car cet oxyde est insoluble dans les mélanges employés et il contamine le produit cathodique.

En électrolysant sous azote le fluorure de chrome dissous dans le mélange 2 NaF, 3 KF, on obtient un métal aussi pur que sous argon, mais avec des rendements un peu plus faibles, comme l'indiquent les deux essais suivants :

Température (°C).	Tension (V).	Intensité (A).	Durée (mn).	Rendement Faraday (%).	Analyse du produit Fe %.	Cr %.
800...............	4	10	110	31	2,1	97,5
950...............	4	10	110	30	2,9	96,2

En somme, nos recherches ont abouti à une nouvelle méthode de préparation du chrome, consistant à électrolyser, sous atmosphère inerte (d'argon de préférence), le fluorure de chrome dissous dans des mélanges convenables de fluorures alcalins, en particulier dans l'eutectique 2NaF, 3KF, à des températures comprises entre 800 et 950°. Les rendements Faraday sont satisfaisants. Le chrome se sépare sous forme de belles dendrites, dont la pureté dépend uniquement de celle des fluorures employés.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) HAMPE, *Chem. Z.*, **12**, 1888, p. 171-173.

(2) KRUPPE, U. K. Patent, n° **197 887**, 1922; D. R. P. 81, 1893, p. 225.

(3) W. J. Kroll, W. F. Hergert et W. R. Carmody, U. S. Bureau Mines Rep. of Invest. 4752, 1950, 19 pages.

(4) H. Nees, Ger. 709742, 17 juillet 1942.

(5) W. M. Weill, Brit. 713432, 11 août 1954.

(6) P. Mergault, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1215.

(7) Herbert H. Kellog, *J. Metals*, 1951, Trans. A. I. M. E., p. 137.

M. **Théodore Monod** adresse en hommage à l'Académie son Mémoire intitulé : *Hippidea et Brachyura ouest-africains*.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Pierre Martens** et **Abilio Fernandes**, sont élus Correspondants pour la Section de Botanique, en remplacement de MM. *Ernst Gaümann*, élu Associé étranger et *Elmer Drew Merrill*, décédé, et MM. **Umberto d'Ancona** et **Paul Brien**, Correspondants pour la Section de Zoologie, en remplacement de MM. *David Keilin*, élu Associé étranger et *Albert Vandel*, élu Membre non résidant.

DÉSIGNATIONS.

M. **René Fabre** est désigné pour représenter l'Académie à l'**International Congress of Clinical Chemistry**, qui se tiendra à New York, du 9 au 14 septembre 1956.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean Giaja**, élu Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Constantin Sorotchinsky : *La Géologie trouve les voies nouvelles*.

2° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. de Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949), fascicules 27 et 38.

3° *L'Universitaire, Science et Techniques*. (Alexandrie, Égypte). N° 1, janvier 1956.

ALGÈBRE. — *Sur une représentation des demi-groupes.*

Note de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Georges Darmois.

On a défini antérieurement la notion de demi-groupe fondamental d'un processus régénératif ou d'un code ([1]). Le problème d'indécomposabilité ergodique pour ces structures revient à caractériser les demi-groupes A possédant un seul idéal à droite ([2]) dont le groupe Γ (défini plus bas) est réduit à son élément neutre ε. Sa solution repose sur une représentation nouvelle qui sera seule discutée ici.

Notations. — Soit A sans zéro satisfaisant à la condition minimale. Soient $C_i (i \in I)$ et $C^j (j \in J)$ respectivement ses idéaux minimaux à droite et à gauche. $C = \bigcup_{i \in I} C_i = \bigcup_{j \in J} C^j$. Si $C_i^j = C_i \cap C^j$ possède un élément unité e_i^j — ce que l'on supposera toujours — on sait ([3]) qu'il existe un groupe Γ, des constantes γ_j^i dans Γ et une application $a \to \overline{a}$ de C dans Γ tels que $ab = c$, $a \in C_i^j$ et $b \in C_k^l$ entraînent $\overline{a}\gamma_j^k \overline{b} = \overline{c}$. On peut supposer que $\gamma_1^i = \gamma_j^1 = \varepsilon$.

Définition. — On appellera « *ergodique à droite* » la représentation de tout $x \in A$ par une matrice carrée X à indices dans J et à éléments dans $\Gamma \cup o$ ($o\Gamma = \Gamma o = o$) dont l'élément $\xi_j^{j'}$ est égal à $\overline{u}$ si $e_1^j x = u \in C_1^{j'}$ et à o ailleurs. Si ρ_i est une équivalence régulière sur Γ on désignera par φ_i l'homorphisme de A associé à son « extension ergodique à droite », cette dernière étant définie par : $x \rho y$, si et seulement si $\xi_{j'}^j \rho \eta_{j'}^j$ pour tout $j, j' \in J$. En particulier φ désignera l'homomorphisme $x \to X$ et φ_0 l'homomorphisme associé à ρ_0, la plus fine des équivalences sur Γ telles que $\gamma_j^i \rho \gamma_j^{i'}$ pour tout i, i', j.

Proposition 1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que $\varphi_i x \in \varphi_i$ C est qu'il existe deux indices j et k dans J et $\beta \in \Gamma$ tels que $\xi_{j'}^{j''} = \gamma_{j'}^k \beta$ si $j'' = j$ et $\xi_{j'}^{j''} = o$ si $j'' \neq j$.*

Il suffit de calculer la matrice Y d'un élément générique de C pour voir que la condition est nécessaire. Réciproquement, si $\xi_{j'}^{j''} = o$ pour tout $j'' \neq j$ ces relations doivent exister car $y = xe_1^j$ appartient à C et $Y = X$ d'après les hypothèses faites sur les γ_j^1.

Proposition 2. — *ρ_0 est la plus fine des équivalences ergodiques telles que φA ne possède qu'un seul idéal minimum à droite.*

D'après les calculs précédents $e_i^1 \rho e_{i'}^1$ entraîne $\gamma_j^i \rho \gamma_j^{i'}$ pour tout $j \in J$; d'autre part, pour tout i, si $j \neq j'$, $\varphi_0 e_i^j \neq \varphi_0 e_i^{j'}$.

Proposition 3. — *Soit une équivalence régulière à droite dont les classes $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \ldots, \mathfrak{A}_\alpha, \ldots$ sont telles que $\emptyset \neq \mathfrak{C}_\alpha = C \cap \mathfrak{A}_\alpha \neq C \cap \mathfrak{A}_{\alpha'} = \mathfrak{C}_{\alpha'} \neq \emptyset$ pour tout $\alpha \neq \alpha'$. La représentation ergodique à droite est isomorphe à la représentation à droite de A sur les classes $\mathfrak{A}_\alpha$.*

$X = Y$ est équivalent à $Cx = cy$ pour tout $c \in C$ puisque $c \in C_i^j$ entraîne

$ce_1^j = c$ et $ce_1^j x = cu$ avec $u \subset C^j$. D'autre part : $\mathfrak{C}_\alpha x \neq \emptyset$ pour tout α. Donc $\mathfrak{A}_\alpha x \cap \mathfrak{A}_\alpha y = \emptyset$ est équivalent à : $\mathfrak{C}_\alpha x \cap \mathfrak{C}_\alpha y = \emptyset$.

Soit en particulier la relation χ, fermeture de transitivité de χ_0 définie par $x\chi_0 y$, si et seulement si, pour quelques q, $q' \in Q \cup \emptyset$: $x = qt$; $y = q't$. Soit $\bar{\chi}$ la relation : pour tout $z \in A$, $zx\chi zy$.

Proposition 4. — *Si* A *possède un sous-demi-groupe* Q *net à droite* (³), *unitaire à gauche* (²), *la représentation ergodique à droite est une représentation isomorphe du quotient de* A *par* $\bar{\chi}$. *En particulier si* A *est syntactiquement simple* (⁴) *par rapport à* Q, *la représentation ergodique à droite est une représentation isomorphe de* A.

Q, net à droite, contient tous les $e_i^j (i \in I)$ pour au moins un $j_0 \in J$. Donc $\bar{\chi}$ vérifie les conditions de la proposition 3 car à tout $x \in A$, il correspond au moins un $c \in C$ — par exemple $e_1^{j_0} x$ — tel que $c\chi x$. Si A est syntactiquement simple les classes pour χ coïncident par hypothèse avec les classes pour l'équivalence principale à droite (²) attachée à Q.

(¹) M. P. Schützenberger, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 862.

(²) P. Dubreil, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 8 et *Rend. Matem.*, 5ᵉ série, 10, 1951, p. 195.

(³) Suschkevitsch, *Math. Ann.*, 99, 1928, p. 30.

(⁴) L'équivalence appelée « syntactique » dans (¹) avait déjà été définie et étudiée par M. Teissier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1987.

TOPOLOGIE. — *Sur les feuilletages analytiques.*

Note de M. **André Haefliger**, présentée par M. Jean Leray.

On déduit d'un lemme sur les structures feuilletées analytiques de codimension 1 quelques propriétés, en particulier l'impossibilité de construire des feuilletages analytiques de codimension 1 sur les sphères et, sous certaines conditions, l'existence d'un facteur intégrant pour une forme de Pfaff analytique complètement intégrable.

Soit V une variété analytique réelle de dimension n munie d'un feuilletage analytique de codimension 1, c'est-à-dire d'une structure feuilletée analytique (¹) dont les feuilles sont de dimension $n-1$. Une transversale fermée sera par définition une application différentiable τ du cercle C $(0 \leqq \theta \leqq 2\pi)$ dans V telle que le vecteur vitesse $\dot{\tau}(\theta)$ soit transversal à l'élément de contact tangent à la feuille passant par $\tau(\theta)$.

Lemme fondamental. — *Soit* V *une variété analytique réelle munie d'un feuilletage analytique* $\mathcal{F}$ *de codimension* 1; *s'il existe une transversale fermée* τ, *l'élément* α *du groupe de Poincaré de* V *représenté par* τ *engendre un sous-groupe cyclique infini.*

Esquissons la démonstration. Si $n = 2$, le lemme est immédiat; on suppo-

sera donc $n > 2$. On peut considérer que τ est une application dans V différentiable partout de rang 1 du cercle C défini par l'équation $x_1^2 + x_2^2 = 1$ dans le plan de coordonnées (x_1, x_2); si τ est homotope à une application constante, elle se prolonge en une application continue du disque D défini par $x_1^2 + x_2^2 \leq 1$; cette application peut être approchée par une application différentiable f' qui prolonge τ et qui est partout de rang 2 [sauf peut-être, si $n = 3$, en un nombre fini de points cuspidaux où le rang s'abaisse à 1] (2). De plus f' peut être approchée elle-même par une application différentiable f telle que la structure feuilletée avec singularités $\mathcal{F}_0$ induite sur D par f (les feuilles de $\mathcal{F}_0$ sont les composantes connexes des images réciproques par f des feuilles de $\mathcal{F}$) présente un nombre fini de points singuliers qui sont du même type que ceux d'une fonction numérique non dégénérée (centre ou point-selle); ceci résulte du fait qu'on peut « régulariser » (2) l'application f' composée avec les projections locales de V dans la droite numérique associées canoniquement aux ouverts distingués de $\mathcal{F}$ (3). On montre alors que si le feuilletage $\mathcal{F}$ est analytique, le feuilletage $\mathcal{F}_0$ de D, dont les feuilles coupent transversalement le bord C de D, doit admettre d'autres points singuliers que ceux qui sont mentionnés plus haut, ce qui entraîne une contradiction. L'application τ n'est donc pas homotope à zéro dans V. Il est clair enfin que l'élément α engendre un groupe cyclique infini, car la $p^{\text{ième}}$ puissance de α est représentée par la transversale τ^p.

L'application du lemme précédent donne le

THÉORÈME 1. — *Soit* V *une variété analytique réelle munie d'un feuilletage de codimension* 1. *Si le groupe de Poincaré de* V *n'a que des éléments d'ordre fini, alors :*

1° *la variété* V *n'est pas compacte;*

2° *toute feuille est fermée.*

Démonstration. — 1° Si V était compacte, on pourrait toujours trouver une transversale fermée et d'après le lemme, elle représenterait un élément d'ordre infini du groupe de Poincaré de V.

2° On peut se ramener au cas où le feuilletage est transversalement orientable (4) en passant au besoin à un revêtement à deux feuillets de V. L'intersection d'un ouvert distingué arbitraire avec une feuille est alors connexe, sinon on pourrait construire une transversale fermée.

Remarques. — *a.* Si le feuilletage est transversalement orientable, l'espace quotient de V par la relation d'équivalence dont les classes sont les feuilles de V est une variété analytique à une dimension (en général non séparée) simplement connexe; si elle est à base dénombrable, on peut construire sur V une fonction numérique f continue, strictement croissante, telle que les feuilles soient les composantes connexes des variétés de niveau de f (7), (4). Ceci s'applique en particulier aux feuilletages analytiques de codimension 1 de l'espace numérique R^n.

b. L'exemple classique ([5]) du feuilletage de la sphère de dimension 3 par des feuilles de dimension 2 montre qu'il peut exister des feuilletages non analytiques de codimension 1 sur des variétés compactes simplement connexes; dans l'exemple cité, le champ des éléments de contact tangents aux feuilles peut être approché par des champs analytiques, mais ils ne peuvent être complètement intégrables.

Signalons encore la conséquence suivante du lemme :

THÉORÈME 2. — *Soit* V *une variété analytique munie d'un feuilletage analytique de codimension* 1 *et supposons que le groupe de Poincaré de* V *possède un sous-groupe cyclique infini d'indice fini. Il existe alors au moins une feuille compacte et il n'y a pas de feuille localement partout dense.*

Formes de Pfaff analytiques complètement intégrables. — Disons qu'une forme de Pfaff ω est non dégénérée si elle ne s'annule identiquement qu'en un nombre fini de points isolés et si, en ces points, la forme quadratique définie par les dérivées partielles du premier ordre des coefficients de ω est non dégénérée.

THÉORÈME 3. — *Soit* V *une variété analytique réelle compacte de dimension* $n > 2$ *et dont le groupe de Poincaré est fini. Si* ω *est une forme de Pfaff analytique sur* V *non dégénérée et complètement intégrable, alors* ω *admet un facteur intégrant global de classe* C^{∞}.

Ce théorème est l'analogue global d'un théorème local donné par G. Reeb ([6]). Il se démontre en remarquant que le complémentaire $\tilde{V}$ dans V de la réunion des points singuliers de ω a le même groupe de Poincaré que V. On applique alors le théorème 1 au feuilletage défini par ω dans $\tilde{V}$; en vertu de la remarque *a*, on peut construire une fonction numérique $\tilde{f}$ constante sur les feuilles; comme V a été supposée compacte, on peut s'arranger pour que $\tilde{f}$ soit différentiable de classe C^{∞} (ou même analytique par morceaux) et de gradient partout différent de zéro. La fonction $\tilde{f}$ se prolonge en une fonction f définie sur V et l'équation $\omega = 0$ est équivalente à $df = 0$.

Le théorème est encore vrai si V n'est pas compacte et si on l'applique à la forme induite par ω sur un ouvert relativement compact de V. Si $n = 2$, on doit supposer que ω ne présente comme points singuliers que des centres ou des points-selle pour que la conclusion reste valable.

(1) C. EHRESMANN, *Red. di Mat. e delle sue appl.*, 5e série, 10, Roma, 1951.
(2) R. THOM, *Ann. Inst. Fourier*, 1955, ou *Exposé au séminaire Bourbaki*, mai 1956.
(3) G. REEB, *Act. scient. et ind.*, Hermann 1952, p. 102.
(4) A. HAEFLIGER, *Colloque de topologie de Strasbourg*, 1955.
(5) G. REEB, *loc. cit.*, p. 112.
(6) *loc. cit.*, p. 153.
(7) G. REEB, *Colloque de topologie de Strasbourg*, 1955.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur quelques points de la théorie de la détection quadratique du bruit de fond.* Note (*) de MM. **André Blanc-Lapierre, Pierre Dumontet** et **Michel Savelli**, présentée par M. Georges Darmois.

Les auteurs étudient le spectre de $X^2(t)+S^2(t)$ où $X(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire laplacienne et où $S(t)$ est la transformée de $X(t)$ dans certains filtres linéaires particuliers.

Introduction. — Faisons d'abord une remarque évidente. Pour mesurer la puissance moyenne du signal électrique $X(t)=\cos 2\pi\nu_0 t$, on peut l'injecter dans un détecteur quadratique qui élabore $Y(t)=X^2(t)$. En plus de la valeur moyenne cherchée $\overline{Y}=\overline{X^2}=1/2$, on trouve, dans $Y(t)$, deux raies correspondant aux fréquences $2\nu_0$ et $-2\nu_0$ auxquelles sont associées des puissances moyennes égales à $1/16$. Ces raies correspondent à des oscillations autour de la moyenne (qui sont d'ailleurs, en général, au moins partiellement éliminées par la sélectivité de l'appareil basse fréquence). Pour concentrer tout le spectre de $Y(t)$ sur $\nu=0$, on pourrait introduire le signal « en quadrature » $Q(t)=\sin 2\pi\nu_0 t$, détecter et mesurer $\overline{Y}(t)=\overline{X^2}+\overline{Q^2}=1$. Le spectre de $Y(t)$ se réduit alors à la raie $\nu=0$; on a éliminé les raies « haute fréquence » $\pm 2\nu_0$.

Il nous a paru intéressant de voir quels étaient les développements de cette remarque évidente lorsque $X(t)$ était une tension de bruit gaussien correspondant à une étroite bande de fréquences.

2. *Somme du signal détecté et du signal en quadrature détecté.* — Soit maintenant

$$X(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i\nu t}\,dx(\nu)=2\int_0^{\infty}\cos[2\pi\nu t+\theta(\nu)]\,|dx(\nu)| \tag{1}$$

une fonction aléatoire réelle, stationnaire, laplacienne, de spectre de puissance définie par $f(\nu)\,d\nu=\mathrm{E}\{|dx(\nu)|^2\}$. Nous désignerons par A l'intégrale de f de $-\infty$ à $+\infty$ et par μ le produit de composition $[f.f]^+$. Nous supposerons le spectre $f(\nu)$ limité aux deux bandes $\nu_0-\Omega<|\nu|<\nu_0+\Omega$, $[\nu_0>0,\ \Omega>0$ et $\nu_0>2\Omega]$. Le signal en quadrature $Q(t)$ associé à $X(t)$ ([1]) [*voir* F. A. ([2]), p. 357] s'obtient en transformant $X(t)$ dans un filtre linéaire (*voir* F. A., p. 342) de gain $-i\sigma(\nu)$ où $\sigma(\nu)$ vaut $+1$ si $\nu>0$, 0 si $\nu=0$ et -1 si $\nu<0$. $Q(t)$ et $X(t)$ ont même spectre de puissance moyenne. Il est représenté sur la figure 1 pour $f\equiv 1$ dans les bandes où $f(\nu)\neq 0$ (spectre rectangulaire). Les propriétés spectrales de $Y_1(t)=X^2(t)$ sont bien connues [([3]), ([4]) et F. A., p. 429]. On sait que l'on a une raie pour $\nu=0$ qui correspond à $[\mathrm{E}\{Y\}]^2=A^2$ et un spectre de densité $2\mu(\nu)$, ce dernier se décomposant en une bande de basses fréquences (B. F.) correspondant à $|\nu|<2\Omega$

et deux bandes de hautes fréquences symétriques (H. F.) correspondant à

$$2\nu_0 - 2\Omega < |\nu| < 2\nu_0 + 2\Omega.$$

La figure 2 représente ces propriétés spectrales dans le cas du spectre rectangulaire précédent.

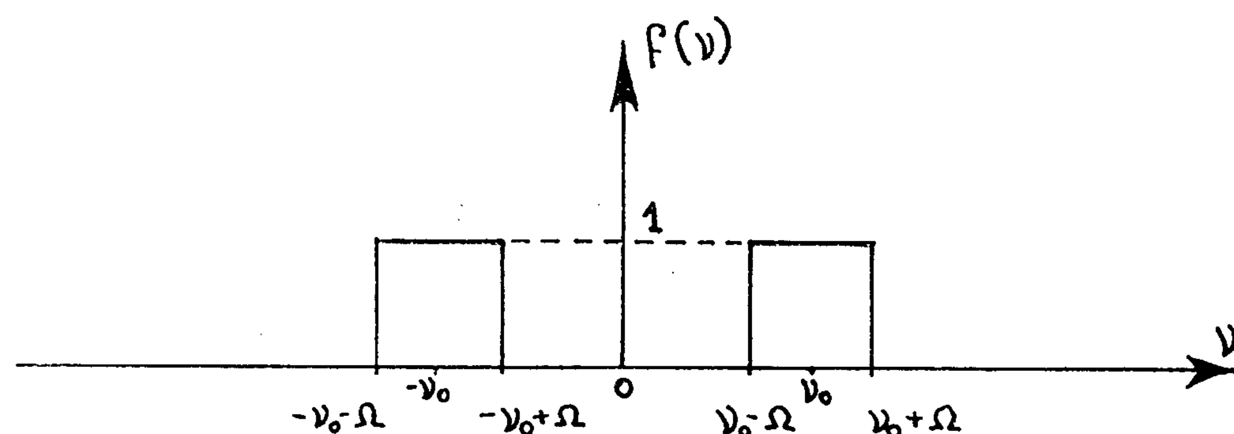


fig. 1

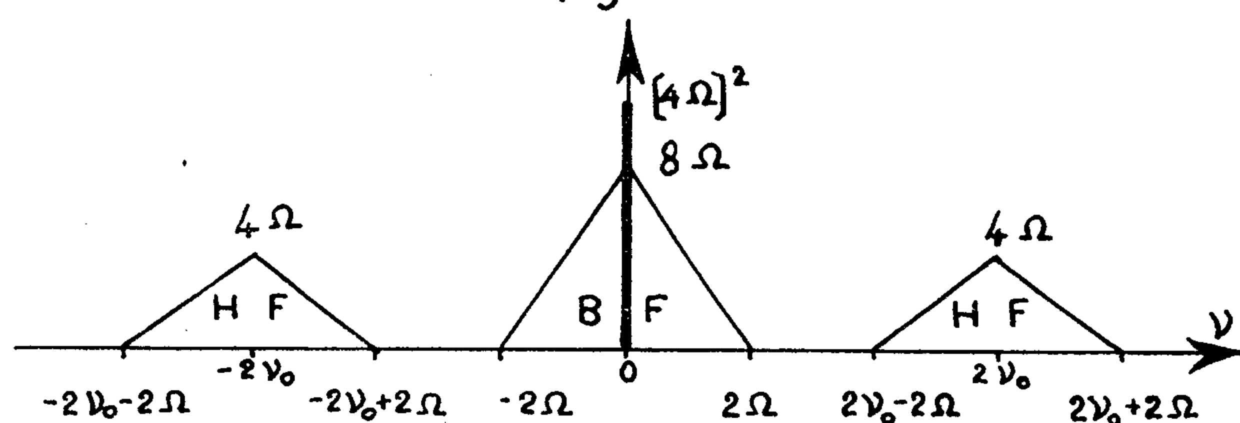


fig. 2

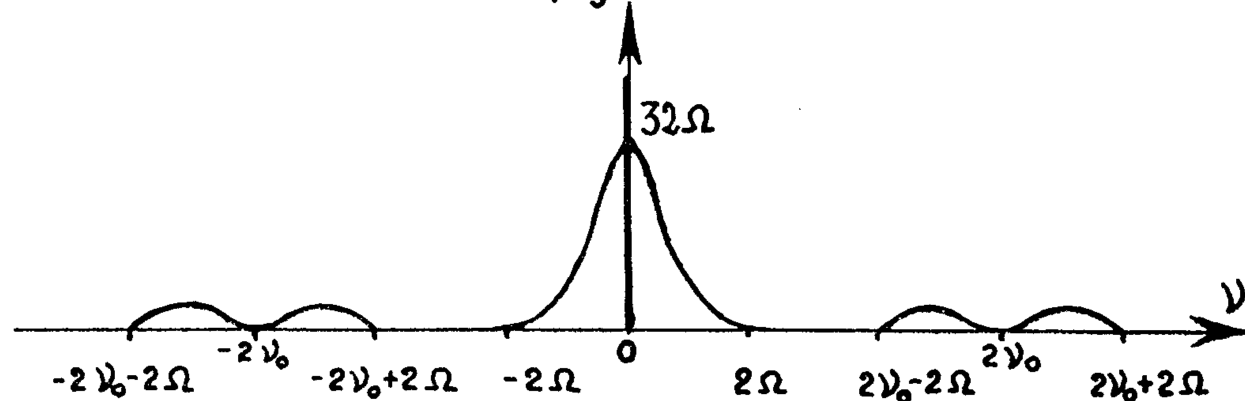


fig. 3

Considérons maintenant $Y(t) = X^2(t) + Q^2(t)$.

Théorème. — *Le spectre de puissance moyenne de* $Y(t)$ *présente les propriétés suivantes :*

1° $Y(t)$ *possède une raie pour* $\nu = 0$ *dont la contribution est* $4A^2$;

2° $Y(t)$ *possède un spectre* B. F. *de densité* $8\mu(\nu)[|\nu| < 2\Omega]$;

3° $Y(t)$ *ne possède plus de bandes* H. F. *son spectre se réduit à la bande* B. F. *précédente.*

3. *Généralisations diverses.* — On peut généraliser les résultats précédents en remplaçant $Q(t)$ par $S(t)$ qui se déduit de $X(t)$ par transformation dans un filtre de gain $e^{i\varphi(\nu)}$ avec $\varphi(\nu) = \sigma(\nu)[a|\nu| + b]$ où a et b sont réels.

On trouve alors, pour le spectre B. F., une densité $4\mu[\nu][1+\cos a\nu]$ et, pour le spectre H. F., une densité $4\mu(\nu)[1+\cos(2b+a\nu)]$. La figure 3 représente cette situation dans le cas particulier où $a=\pi/2\Omega$ et où $b=(\pi/2)[1-\nu_0/\Omega]$.

Cas particuliers. — Si l'on fait $b=0$. on a $\varphi(\nu)=a\nu$. $S(t)$ est alors la fonction qui se déduit de $X(t)$ par une translation $-a/2\pi$.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) J. VILLE, *Câbles et Transmission*, 1948, p. 61.

(2) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953. Les renvois à cet Ouvrage sont indiqués dans le texte par l'abréviation F. A.

(3) K. FRANZ, *Elektrische Nachrichten Technik*, **17**, 1940, p. 215.

(4) S. O. RICE, *Bell Syst. Tech. J.*, **23**, 1944, p. 282 et **24**, 1945, p. 46.

THERMOCINÉTIQUE. — *Le problème de la barre en régime périodique* quelconque, *les propriétés physiques dépendant de la température*. Note (*) de M. **PIERRE VERNOTTE**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Dans une Note précédente (1), dont nous reprenons les notations, nous avons indiqué quelles complications apportait à la méthode classique de mesure de la conductivité thermique λ fondée sur l'observation du régime périodique dans la barre, la variabilité des propriétes physiques avec la température. Il résulte des formules données que la méthode classique reste parfaitement applicable si le phénomène thermique provoqué est petit, les termes correctifs contenant les produits des coefficients de température (supposés petits) par les *carrés* des amplitudes. Si donc on peut alors négliger les termes en T^2, on peut aussi traiter très simplement le cas non exceptionnel où, étudiant la conductivité à température élevée, on a logé la barre-éprouvette suivant l'axe d'un four cylindrique si étroit que le chauffage périodique d'une portion de la barre, en vue de la mesure de λ, *empêche* la température θ de l'enceinte d'être constante. L'équation de la chaleur est alors

$$\lambda\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}=c\rho\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{hp}{s}[T-\theta(x,t)].$$

On se donnera la solution en T et θ sous la forme

$$T=T_0\,e^{-mx}\sin(\omega t-\mu x),$$
$$\theta=\theta_0\,e^{-mx}\sin(\omega t-\mu x+\varphi).$$

On a appelé T et θ, respectivement, les termes fondamentaux des phénomènes périodiques correspondants.

Cette dernière formule exprime que le phénomène θ est commandé immédiatement par le phénomène T, mais avec décalage.

La discusion, conduite à la manière classique, donne, pour la détermination de λ et de h à partir des résultats expérimentaux m, μ et φ, les deux relations, très voisines des résultats classiques :

$$(m^2 - \mu^2)\lambda - \frac{hp}{s} + \frac{hp}{s}\frac{\theta_0}{T_0}\cos\varphi = 0,$$

$$2m\mu\lambda - c\rho\omega - \frac{hp}{s}\frac{\theta_0}{T_0}\sin\varphi = 0.$$

2. Supposons le phénomène thermique trop important pour que l'on puisse négliger les termes non linéaires, et soit une expérience où la densité de flux de chaleur, à l'origine, soit périodique de pulsation fondamentale ω, *sans être sinusoïdale*. La fonction U s'exprime (¹) par

$$(1)\quad U = f_0(x) + f_1(x)\sin(\omega t - \varphi_1) + f_2(x)\sin(2\omega t - \varphi_2) + f_3(x)\sin(3\omega t - \varphi_3) + \ldots,$$

formule où, cette fois, les f ont tous le même ordre de grandeur. Aucun terme n'étant négligeable dans le carré U^2, les carrés et les doubles produits introduisent, pour chaque catégorie de termes, respectivement, indépendants du temps, ou de pulsation ω, 2ω, 3ω, ..., une infinité de constituants, d'où grande complication. On calcule ainsi

$$\begin{aligned}U^2 = f_0^2 + \frac{1}{2}(f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + \ldots) + 2f_0f_1\sin(\omega t - \varphi_1)\\ + f_1f_2\cos(\omega t + \varphi_1 - \varphi_2) + f_2f_3\cos(\omega t + \varphi_2 - \varphi_3) + \ldots\\ + 2f_0f_2\sin(2\omega t - \varphi_2) - \frac{1}{2}f_1^2\sin(2\omega t - 2\varphi_1)\\ + f_1f_3\cos(\omega t + \varphi_1 - \varphi_3) + \ldots\end{aligned}$$

Supposons, pour ne pas alourdir, que seule la conductivité dépende de la température sous la forme $\lambda = \lambda_0(1 + 2aT)$, a étant petit. On a l'équation en U :

$$(2)\quad \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \left(m^2 + \frac{1}{D_0}\frac{\partial}{\partial t}\right)(U - aU^2),$$

et il en résulte, pour les fonctions f_0 et f_1, les équations

$$\begin{aligned}&f_0'' = m^2[f_0 - a(f_0^2 + f_1^2 + f_2^2 + \ldots)],\\ &(f_1'' - f_1\varphi_1'^2)\sin(\omega t - \varphi_1) - (2f_1'\varphi_1' + f_1\varphi_1'')\cos(\omega t - \varphi_1)\\ (3)\quad &= m^2\{f_1\sin(\omega t - \varphi_1) - a[2f_0f_1\sin(\omega t - \varphi_1) + f_1f_2\cos(\omega t + \varphi_1 - \varphi_2) + \ldots]\}\\ &+ \frac{\omega}{D_0}\{f_1\cos(\omega t - \varphi_1) - a[2f_1f_2\cos(\omega t - \varphi_1) - f_1f_2\sin(\omega t + \varphi_1 - \varphi_2) - \ldots]\}.\end{aligned}$$

Les mesures ne portent que sur f_0 et f_1, qu'on isolera des relevés par la formule de Fourier. Les fonctions f_2, f_3, ... n'intervenant que dans les termes en a, il suffira de considérer leur partie principale, calculée comme si l'équation était linéaire.

Nous prendrons donc, pour $i \geqq 2$,

$$\varphi_i = \mu_i x, \qquad f_i = A_i e^{-M_i x},$$

μ_i et M_i étant, quel que soit i, liées par les équations :

$$2 D_0 M_i \mu_i = i\omega,$$
$$M_i^2 - \mu_i^2 = m^2.$$

Quant aux fonctions f_1 et φ_1, dont nous devons connaître la partie principale et les termes en a, nous chercherons, comme dans la Note précitée, φ'_1 et f_1, respectivement, sous la forme

$$\varphi'_1 = \mu_1 + H_1 e^{-mx},$$
$$f_1 = A_1 e^{-M_1 x} + B_1 e^{-(m+M_1)x} + [C_1 \cos(2\mu_1 - \mu_2)x + D_1 \sin(2\mu_1 - \mu_2)x] e^{-(M_1+M_2)}x + \ldots,$$

les coefficients petits H_1, B_1, C_1, D_1, et ceux correspondant à l'intervention des fonctions f_3, ..., étant calculés par les deux équations différentielles obtenues en dissociant dans l'équation (3), les termes en $\sin(\omega t - \varphi_1)$ et $\cos(\omega t - \varphi_1)$. Les calculs aboutissent mais sont trop complexes pour être aisément exploitables; aussi, quand on doit tenir compte de la variabilité des caractéristiques physiques, est-il préférable de travailler en imposant une densité de flux de chaleur fonction *sinusoïdale* du temps.

(*) Séance du 11 juin 1956.
(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2808.

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure de la constante diélectrique complexe dans le thiacyclohexane solide.* Note (*) de Mme **Lydia Reinisch**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié la constante diélectrique complexe, $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ du thiacyclohexane, $C_5H_{10}S$ dans une gamme de fréquences allant de 80 c/s à 400 kc/s et pour des températures comprises entre −180 et −20° C. Il existe pour cette substance à l'état solide des mesures calorimétriques exhaustives effectuées par Waddington et ses collaborateurs (1). Les résultats de ces recherches nous ont servi de points de comparaison et nous les reproduisons dans le tableau synoptique.

L'échantillon que le U. S. Bureau of Mines Laramie, Wyoming, a mis à notre disposition, avait un point de fusion de +19° C et à l'origine une teneur d'impureté de 0,06 ± 0,06 mole %.

Au cours d'augmentations lentes de la température (∼1°/10 mn) nous avons fait les observations suivantes. Les courbes $\varepsilon' = f(T)$ présentent pour toutes les fréquences de mesure un saut brusque de la partie réelle ε' à −67° C,

l'amplitude de ce saut dépendant de la fréquence et diminuant lorsque celle-ci augmente. Les courbes $\varepsilon''=f(T)$ présentent un maximum aigu à la même température. Des phénomènes analogues se reproduisent vers — 30° C (*fig.* 1).

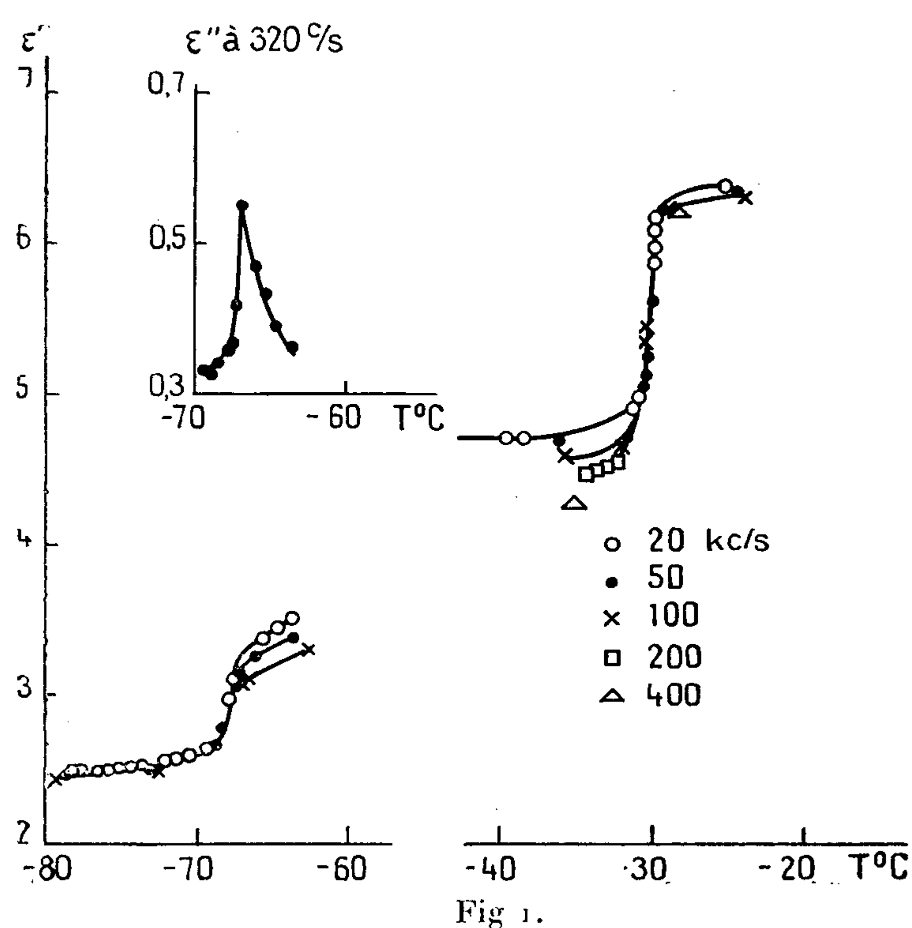


Fig 1.

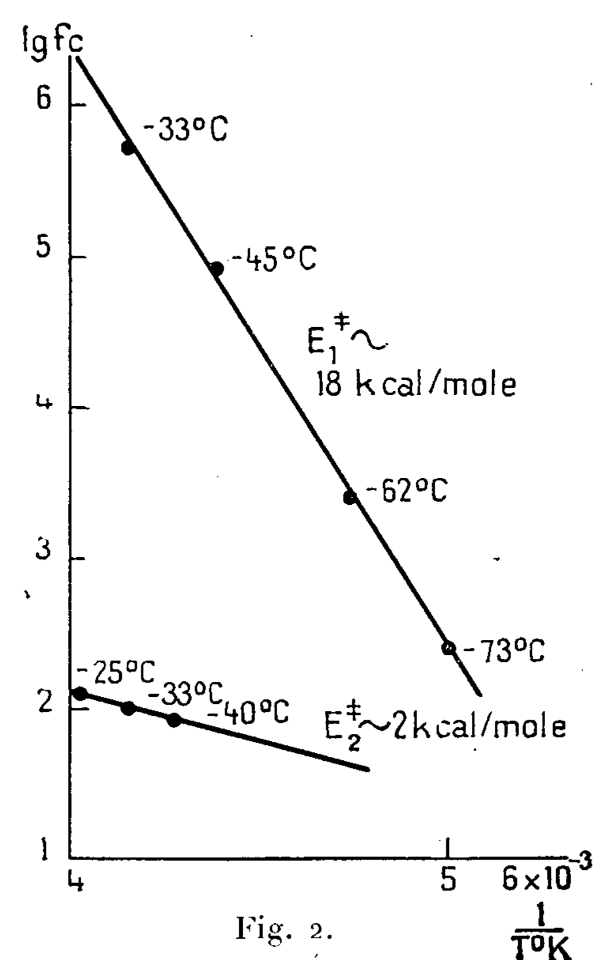


Fig. 2.

Les températures de transition ainsi observées étaient parfaitement reproductibles au cours d'une dizaine d'expériences à température croissante. Si par contre on effectue les mesures quand la température diminue, on constate une légère hystérésis de l'ordre de 1° C pour la transition à — 30° C, tandis que la transition à — 67° C se produit exactement à la même température que précédemment; celle-ci peut alors être déterminée à ± 0,3° C près. Nous n'avons décelé dans la région de température autour de — 70° C qu'une seule transformation. Ceci semble indiquer que du point de vue diélectrique les deux transitions consécutives et probablement interdépendantes observées par Waddington et ses collaborateurs à — 73 et — 66° C se trouvent confondues en une seule. Celle-ci a alors le caractère d'une transition du premier ordre (maximum aigu des pertes; palier de la courbe de réchauffement).

L'analyse plus poussée des mesures diélectriques n'était possible qu'à partir de calculs de moyennes; les valeurs absolues de ε' et de ε'' accusent, en effet, des écarts de l'ordre de 3 % pour ε' et de 5 % pour ε'' pour les différentes séries d'expériences. Ces écarts sont peut-être liés à une anisotropie de ε^* au moins dans l'une des phases considérées; cette anisotropie se manifesterait macroscopiquement à cause du faible volume utile de notre condensateur ($\sim$ 5 cm³) par rapport aux dimensions des cristaux. On peut prévoir que la cause d'erreur incriminée ne se répercutera que faiblement sur les fréquences critiques tandis qu'elle aura une influence beaucoup plus grande sur les valeurs limites de la

constante réelle ε_0 et ε_∞, ainsi que sur la distribution des temps de relaxation. Ceci a été effectivement vérifié sur les diagrammes de Cole et Cole [$\varepsilon'' = f(\varepsilon')$].

Dans ce qui suit nous résumerons les résultats obtenus à l'aide des diagrammes de Cole et Cole et par l'emploi de la formule des vitesses de réactions

$$\ln fc = \frac{kT}{h} e^{+\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta E^{\neq}}{RT}}$$

qui permet la détermination de l'énergie d'activation des processus de relaxation observés. A la température de l'azote liquide ε' est de 2,3 pour toutes les fréquences jusqu'à 80 c/s et les pertes sont inexistantes. L'ouvrage de Beilstein (²) indique pour C_5SH_{10} $n_D^{(18^\circ)} = 1,5046$, donc $n_D^{2(18^\circ)} = 2,26$. L'indice de réfraction augmentant avec la densité, il s'ensuit qu'à — 190° C, $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty = n^2$. Il semble donc que les contributions de la polarisation atomique et de la polarisation de libration soient négligeables.

A partir de — 80° des pertes apparaissent et ε' pour les fréquences inférieures à 12 k c/s augmente. Le phénomène de relaxation ainsi observé subsiste après la première transition; il est caractérisé par une faible distribution de temps de relaxation et une forte énergie d'activation (*fig.* 2) $\Delta E^{\neq} = 18$ k cal/mole; $\Delta S^{\neq} = 48$ u. e. Nous n'avons plus pu observer cette dispersion au-dessus de — 30°, sa fréquence critique excédant notre gamme de fréquences. Nous ne savons donc pas si elle subsiste au-delà de la deuxième transition.

Vers —40° C une seconde dispersion apparaît dans notre domaine de fréquence.

Voici ses caractéristiques : faible distribution de temps de relaxation, faible énergie d'activation ($\sim$ 2 k cal/mole), persistance amplifiée après la transition.

T (°C).	Transitions observées.	S_{latent}.	Fréquences critiques fc_1 (c/s).	fc_2 (c/s).	Distribution α_1.	α_2.	ε_{0_1}.	ε_{∞_1}.	ε_{0_2}.	ε_{∞_2}.
— 73...	–	–	250	–	140	–	3,5	2,5	–	–
— 72...	Wadd. et coll.	1,303	–	–	–	–	–	–	–	–
— 67...	Présent travail	–	–	–	–	–	–	–	–	–
— 66...	Wadd. et coll.	Trans. λ	–	–	–	–	–	–	–	–
— 62...	–	–	2 400	–	140	–	5,0	3,2	–	–
— 45...	–	–	80 000	–	180	–	4,8	3,4	–	–
— 40...	–	–	–	85	–	165	–	–	5,4	4,6
— 33...	Wadd. et coll.	7,742	–	–	–	–	–	–	–	–
— 33...	–	–	500 000	100	160	180	4,8	3,4	5,8	4,8
— 30...	Présent travail	–	–	–	–	–	–	–	–	–
— 25...	–	–	–	120	–	160	–	–	8,4	6,4
+ 19...	Wadd. et coll.	Fusion 2,002	–	–	–	–	–	–	–	–

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) J. P. Mc Cullough, K. L. Finke, W. N. Hubbard, W. D. Good, R. E. Pennington, J. F. Messerly et J. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2661.

(2) *Hdbch. d. org. Chemie.*

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la production d'ondes électromagnétiques lentes à l'aide de nappes de courant cylindriques.* Note de MM. **François Bertein** et **Wassek Chahid**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait qu'il est possible de produire des ondes électromagnétiques lentes (de vitesse $v < c$), à l'intérieur d'un guide constitué par un conducteur en forme d'hélice circulaire. Un conducteur de forme plus complexe tracé sur un cylindre offre, à l'égard de ces mêmes ondes, des modalités d'obtention sensiblement plus étendues et susceptibles d'être mises à profit dans les problèmes d'interaction entre ondes et particules.

Le conducteur est supposé enroulé sur le cylindre de rayon a de manière que les diverses spires C se déduisent les unes des autres par translation le long de l'axe Oz.

Les spires sont de forme quelconque, mais assez voisines les unes des autres pour que l'on puisse traiter le problème comme s'il s'agissait d'une nappe continue de courant. $z = \zeta(\theta)$ représentera l'équation connue d'une des lignes C, le pas étant désigné par $p = \zeta(2\pi) - \zeta(0)$.

Les conditions aux limites du problème sont fixées par la direction des lignes de courant C sur le cylindre ; ce sont les suivantes :

$$(1) \qquad \begin{cases} \vec{E}_{ti} \equiv \vec{E}_{te}, \\ \vec{H}_{ti} - \vec{H}_{te} \perp C \end{cases}$$

(t, tangentiel ; i, intérieur ; e, extérieur).

La recherche des ondes électromagnétiques montre l'existence de modes sinusoïdaux progressifs le long de Oz. Chaque mode est formé par une superposition d'ondes de type E et d'ondes de type H, affectées de coefficients appropriés, respectivement A_m et B_m. En d'autres termes, un mode s'écrit, en notation complexe et en coordonnées cylindriques (r, z, θ), à l'intérieur du cylindre :

$$(2) \qquad \begin{cases} E_z = \sum_m A_m I_m(\gamma r)\, e^{jm\theta}\, e^{j(\omega t - \beta z)}, \\ H_z = \sum_m B_m I_m(\gamma r)\, e^{jm\theta}\, e^{j(t\omega - \beta z)}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots ; \end{cases}$$

$$\gamma^2 = \beta^2 - K^2, \qquad K = \frac{\omega}{c}.$$

A l'extérieur, il convient de remplacer $A_m B_m$ par un autre jeu de coefficients $A'_m B'_m$, et les fonctions de Bessel $I_m(\gamma r)$ par $K_m(\gamma r)$.

Les autres composantes se déduiraient de E_z et H_z à l'aide de relations bien connues chez les ondes des types E et H. On posera dans la suite $I_m(\gamma a) = I_m$, etc.

En vertu des conditions aux limites, A'_m et B'_m se ramènent d'une part à A_m et B_m :

$$(3) \qquad A'_m = A_m \frac{I_m}{K_m}, \qquad B'_m = B_m \frac{I'_m}{K'_m};$$

les A_m et B_m sont d'autre part déterminés comme suit, dans le cas $\gamma a \gg 1$, auquel nous nous bornerons ici : on détermine tout d'abord les coefficients a_m par

$$(4) \qquad \sum_m \left[\frac{-sK}{2 a I_m K_m} + m \frac{\beta}{a} - \frac{\gamma^2}{a} \frac{d\zeta}{d\theta} \right] a_m e^{jm\theta} = 0 \qquad (s = \pm 1);$$

A_m et B_m s'en déduisent ensuite par

$$A_m = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon} I_m} a_m,$$

$$B_m = -j \frac{2 s \gamma a K'_m}{\sqrt{\mu}} a_m.$$

Examinons tout particulièrement *l'existence des ondes lentes*, $v \ll c$, d'où résulte $\beta \neq \gamma \gg K$. Posons

$$u = \sum a_m e^{jm\theta},$$

u n'est autre que la composante E_z prise sur la surface cylindrique. Il est possible d'utiliser une valeur asymptotique de $I_m K_m$ permettant de ramener l'équation (4) à la relation très simple :

$$(5) \qquad \frac{du}{d\theta} - ja\left(sK + \frac{\beta}{a} \frac{d\zeta}{d\theta}\right) u = 0,$$

d'où l'expression des solutions u :

$$(6) \qquad \begin{cases} u = e^{j(sKa\theta + \beta_{ns}\zeta)}, \\ \beta_{ns} = \dfrac{2\pi(n - sKa)}{p} \end{cases}$$

(longueur d'onde dans la structure $\lambda_{ns} = p/n - sKa$).

Les relations (6) fournissent aisément la solution du problème, du moins *à l'approximation envisagée*. On observe pour chaque valeur de n l'existence d'une infinité de modes possibles; chaque valeur de n fournit deux modes en vertu des deux signes $s = \pm 1$. A chaque mode de vitesse v correspond un mode de vitesse $(-v)$ défini par la fonction conjuguée.

Envisageons le point de vue de l'interaction d'une des ondes précédentes avec un faisceau de particules se déplaçant suivant Oz; un mode utile doit avant tout contenir un terme de révolution $m = 0$ ($E_z \neq 0$ sur Oz).

Dans le cas de l'hélice usuelle l'on a $m = n$, ce qui limite n à la valeur zéro. Mais dans le cas plus général envisagé ici il n'en est plus de même de sorte que l'on pourra adopter un *mode supérieur* ($n > 0$) *sensiblement plus lent* : $n = 1$ donne par exemple d'après (6) une longueur d'onde de l'ordre de grandeur du pas p.

Il est, d'autre part, avantageux de choisir pour les spires C une forme telle que le mode recherché se réduise pratiquement à son terme utile, $m = 0$. Il en est ainsi si u prend une valeur constante, d'où la nécessité de spires en forme de marches successives.

L'approximation supérieure ne change pas fondamentalement ces conclusions qui restent de même valables qualitativement en dehors de l'hypothèse $\gamma a \gg 1$.

SPECTROSCOPIE. — *L'analyse du spectre de l'ammoniac et les spectres des comètes.* Note de M. **Paul Proisy**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. L'étude du spectre de l'ammoniac observé dans des conditions variées (flamme, décharges sous des pressions et avec des intensités diverses) a fait connaître les différentes émissions que peut donner la molécule NH bandes $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ [1], [2], $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ [2] et $d^1\Sigma \rightarrow c^1\Pi$ [3] dans l'ultraviolet, et $c^1\Pi \rightarrow b^1\Sigma$ [4] dans la partie visible du spectre.

Lorsque la pression du gaz est suffisante, on observe encore dans le visible une bande diffuse, avec deux maxima d'intensité : la bande de Schuster, attribuée à NH_3 [5]. Cette bande disparaît quand on diminue la pression, et l'on observe un spectre formé de nombreuses raies que l'on désigne sous le nom de « bande α » [6].

2. Les modifications que l'on observe dans la bande α quand on fait varier les conditions d'observation mettent en évidence la complexité de cette bande, et permettent d'effectuer un groupement des raies d'après les conditions nécessaires à leur apparition. La comparaison d'un spectre de l'ammoniac obtenu à basse pression avec une excitation réduite [7] avec le spectre obtenu par W. B. Rimmer [8] sous une pression plus élevée permet de distinguer trois groupes de raies :

— Groupe A : raies disparues ou affaiblies à basse pression avec excitation réduite;

— Groupe B : raies dont l'intensité ne varie pratiquement pas;

— Groupe C : raies nouvelles ou renforcées.

Les conditions physiques réalisées pour obtenir ces spectres indiquent que les raies du groupe A proviennent de molécules instables aux faibles

pressions, ou que ces raies demandent une forte excitation. Les raies du groupe B sont émises par des molécules stables et sont excitées dans des conditions très variées. Les raies du groupe C, enfin, proviennent de molécules nouvelles, ou correspondent à des émissions de faible excitation.

Dans le spectre de la flamme, tel que l'ont décrit P. Swings, A. Mc Kellar et R. Minkowski ([9]), aucune raie A n'est observée bien que la pression soit élevée; ceci montre que l'apparition des raies des groupes A et C dépend plus de l'intensité de la décharge que de la valeur de la pression, le degré de l'excitation nécessaire pour passer du spectre B-C au spectre B-A dépendant bien entendu de la pression sous laquelle est faite l'observation, comme le montre le comportement de la bande $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ de NH, obtenue pour la première fois par Pearse avec une forte excitation alors qu'elle est présente et intense dans le spectre que j'ai obtenu [*cf.* ([7]), *fig.* 1 *a*].

3. Le spectre de l'ammoniac est utilisé couramment pour identifier les radiations présentes dans les spectres de comètes. Inversement, le comportement de ces radiations en fonction de la vitesse de la comète et de sa distance héliocentrique — facteurs dont dépendent la nature et les proportions des gaz présents dans la comète — apporte des renseignements nouveaux qui permettent de poursuivre le fractionnement du spectre de l'ammoniac.

Chacun des groupes de raies A, B, C peut être divisé en deux groupes comprenant : les raies qui ont été observées dans les comètes (A_1, B_1, C_1), ou les raies qui n'y ont jamais été observées (A_2, B_2, C_2). Le groupe A_1 ne comprend que deux raies (4 971 et 6 013 Å) : à ces deux exceptions près, aucune raie observée dans les comètes n'appartient au groupe A (c'est l'indice d'une faible excitation). Les deux exceptions peuvent être l'indice d'une pression beaucoup plus faible que celles qu'on réalise au laboratoire, mais il s'agit sans doute plutôt de radiations excitées par un autre processus (fluorescence par exemple).

Le comportement des raies B_1 et C_1 en fonction de la distance héliocentrique des comètes permet encore de distinguer : les raies que l'on observe presque toujours ($B_1\,a$, $C_1\,a$), ou une fois sur deux environ ($B_1\,b$, $C_1\,b$), ou peu fréquemment ($B_1\,c$, $C_1\,c$).

La composition de ces différents groupes et la discussion des résultats obtenus feront l'objet d'une publication détaillée ([10]).

4. Parmi les émissions les plus intenses du spectre de l'ammoniac figurent les bandes de NH_2 observées en absorption par G. Herzberg et D. A. Ramsay ([11]). Ces bandes appartiennent toutes au groupe B (sauf la bande 4 524 Å observée ni par Rimmer ni par moi); rien dans les spectres de laboratoire ne permet donc de les distinguer. Leur comportement dans les spectres de comètes les divise par contre en deux groupes :

— Bandes toujours présentes dans les spectres de comètes (groupe B_1 *a*) : 4 925, 5 429, 5 703, 5 976 et 6 300 Å;

— Bandes qui n'ont jamais été observées dans ces spectres [12] (groupe B_2) : 4 719, 5166 et 5 707 Å.

Une étude de ces bandes est en cours.

(1) EDER, *Denkschrift der Wiener Akad.*, 60, 1893, p. 1; FOWLER et GREGORY, *Phil. Trans.*, A 218, 1919, p. 351.

(2) R. W. B. PEARSE, *Proc. Roy. Soc. London*, A 143, 1934, p. 112.

(3) LUNT, PEARSE et SMITH, *Proc. Roy. Soc. London*, A 155, 1936, p. 173.

(4) *Ibid.*, A 151, 1935, p. 602.

(5) SCHUSTER, *Report British Assoc.*, 1872, p. 28.

(6) EDER, *loc. cit.*

(7) P. PROISY, *Ann. Phys.*, 12e série, 8, 1953, p. 5; *Publ. Observ. de Lyon*, 3, n° 20.

(8) *Proc. Roy. Soc. London*, A 103, 1923, p. 696.

(9) *Astroph. J.*, 98, 1943, p. 142.

(10) P. PROISY, *Ann. Phys.* (à paraître).

(11) *Disc. Faraday Soc.*, 14, 1953, p. 11.

(12) P. PROISY, *La Physique des Comètes*, Liége, septembre 1952, p. 204; *Mém. Soc. Roy. des Sc. de Liège*, 4e série, 13, 1953, p. 164; *Publ. Observ. de Lyon*, 3, n° 21.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Détermination de la structure de chlorates métalliques par spectrographie d'absorption infrarouge.* Note de Mlle **CLAUDE ROCCHICCIOLI**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude par spectrographie d'absorption infrarouge d'une quinzaine de chlorates métalliques a permis d'identifier les vibrations fondamentales de ces derniers. L'ion ClO_3 semble former une pyramide légèrement déformée.

Nous avons entrepris l'étude de la structure des chlorates métalliques à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge.

La méthode des poudres nous a permis d'étudier entre 270 et 1900 cm^{-1} les spectres d'absorption d'une quinzaine de chlorates.

Certains, comme ceux de sodium, potassium, baryum et strontium provenaient du commerce. Nous avons préparé les autres de diverses manières :

1° par action de l'acide chlorique sur le carbonate ou l'oxyde métallique (plomb, calcium, argent);

2° par double décomposition entre le chlorate de baryum et le sulfate du métal (magnésium, chrome, néodyme, cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium).

Les chlorates, souvent déliquescents, ont été évaporés sous vide, puis séchés dans un caisson hermétique à l'air.

Nous avons utilisé un spectromètre Perkin-Elmer 12 C muni d'un prisme de bromure de césium (270 à 700 cm^{-1}), puis d'un prisme de chlorure de sodium (700 à 1900 cm^{-1}). Les spectres ont été enregistrés à l'état de poudre très fine, mélangée à de la vaseline.

Les maxima d'absorption sont les suivants (en cm^{-1}) :

Na	478 (F)		619 (TF)	933 (F)	968 (TF)	989 (F)
K	479 (F)		619 (TF)	933 (F)	968 (TF)	989 (F)
Mg	478 (m)	499 (m)	609 (F)	915 (m)	958 (m)	975 (f)
Ca	478 (F)	493 (f)	626 (m)	938 (m)	959 (f)	984 (F)
Sr	471 (m)	505 (F)	610 (F)	921 (F)	951 (F)	1028 (F)
Ba	483 (m)	503 (F)	605 (TF)	921 (F)	955 (F)	972 (TF)
Cr	481 (F)	495 (F)	610 (TF)	915 (F)	954 (TF)	971 (TF)
Nd	478 (F)	498 (F)	607 (TF)	912 (F)	952 (m)	970 (m)
Co	479 (f)	498 (m)	610 (m)	892 (m)	950 (F)	989 (F)
Ni	478 (F)		609 (f)	935 (F)	965 (TF)	987 (F)
Cu	458 (m)	480 (f)	609 (f)	935 (F)	967 (TF)	988 (F)
Ag	470 (F)	493 (F)	612 (TF)	935 (F)	967 (TF)	987 (F)
Zn	478 (F)	498 (m)	607 (TF)	934 (F)	965 (TF)	988 (F)
Cd	478 (F)	501 (m)	607 (F)	934 (m)	968 (TF)	987 (TF)
Pb	467 (f)	499 (f)	602 (f)	935 (F)	966 (TF)	987 (F)

L'ion ClO_3^{-1} peut se représenter par un modèle à quatre masses vibrantes et par suite, posséder au plus six vibrations fondamentales, celles-ci pouvant d'ailleurs ne pas être toutes distinctes, s'il existe un axe de symétrie ternaire.

En tenant compte des déterminations par rayons X ([1]), et des résultats donnés par les spectres de diffusion Raman ([2]), on est amené à penser que l'ion chlorate est pyramidal et présente la symétrie C_{3v}.

Dans cette hypothèse, on devrait observer quatre vibrations fondamentales, représentées par les modèles suivants :

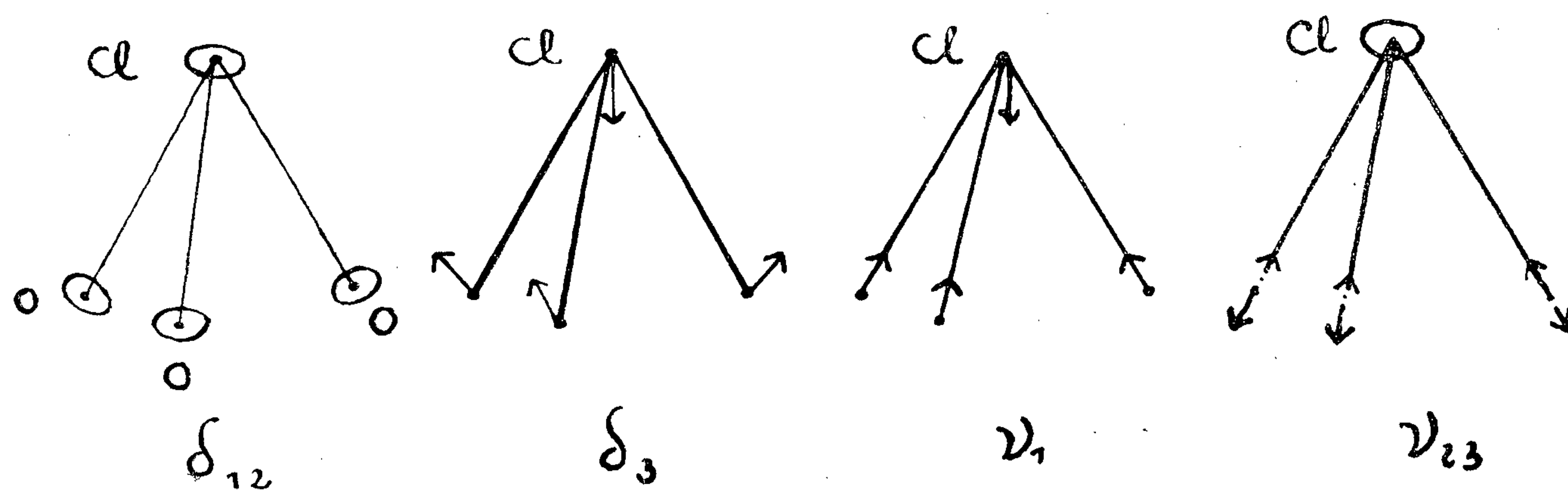


Fig. 1.

Deux vibrations de valence ν_1 et ν_{23}, et deux vibrations de déformation δ_{12} et δ_3, ν_{23} et δ_{12} étant doublement dégénérées.

En fait, on observe le plus souvent le dédoublement des vibrations ν_{23} et δ_{12}. On peut penser que la figure se trouve déformée de façon que l'axe de symétrie ternaire disparaisse; cette hypothèse expliquerait la levée des dégénérescences et la présence de six vibrations fondamentales.

On a pu ainsi identifier :

la vibration	δ_{12} (souvent dédoublée)	vers	480 cm^{-1}
»	δ_3 (simple)	»	610 »
»	ν_1 (simple)	»	930 »
»	ν_{23} (toujours dédoublée)	»	970-990 cm^{-1}

On a calculé les constantes de l'ion chlorate dans le système des forces de valence ([3]), en se référant au modèle géométrique suivant :

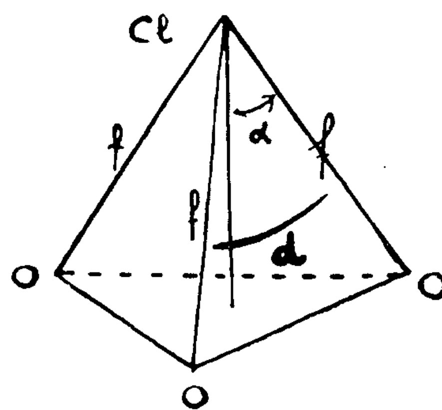


Fig. 2.

Pour le chlorate de potassium, en prenant pour ν_{23} la valeur 976 cm^{-1}, on a obtenu, en unités C. G. S. :

$$f.10^{-5} = 5,4,$$
$$6d.10^{-5} = 3,23,$$
$$\alpha = 52^{\circ}.$$

En résumé, l'ion ClO_3^{-1} peut être considéré comme pyramidal, l'atome de chlore n'étant pas exactement sur l'axe de symétrie perpendiculaire au plan des atomes d'oxygène.

([1]) Wyckoff, *Crystal structures*, 1, chap. VII, p. 5.
([2]) K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman Effekt*, 1931, p. 351.
([3]) K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman Effekt*, 1938, p. 70.

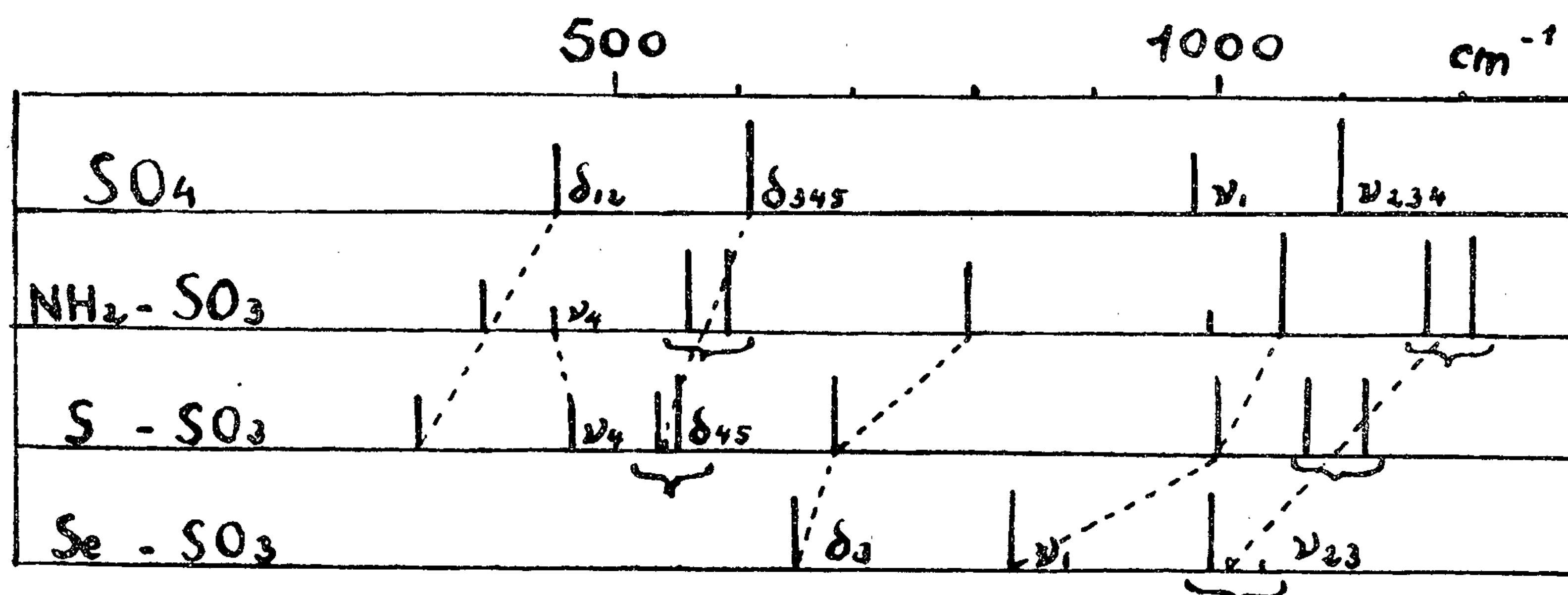
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation des spectres d'absorption infrarouge de sels du type* XO_3Y, *en particulier des sulfamates.* Note de Mme **Thérèse Dupuis**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'examen des spectres d'absorption infrarouge des sels de l'acide sulfamique de formule SO_3H-NH_2 montre que la structure de l'ion $SO_3-NH_2^-$ est tétraédrique et comparable à celle des ions sulfurique, thiosulfurique et sélénosulfurique.

Nous avons comparé les spectres d'absorption infrarouge de dérivés du soufre du type SO_3Y qui se déduisent des sulfates par remplacement d'un des atomes d'oxygène du groupement SO_4. Ce sont les sulfamates, les thiosulfates et les sélénosulfates.

Les sulfamates ont pour formule $SO_3M.NH_2$, M étant un métal monovalent. Nous avons préparé une dizaine de ces sels à partir de l'acide recristallisé plusieurs fois dans l'eau. Il est intéressant de comparer leurs spectres infrarouges, d'une part avec ceux des sulfates SO_4M_2, d'autre part avec ceux des thiosulfates et des sélénosulfates dont les anions peuvent être représentés par les schémas $S-SO_3^{--}$ et $Se-SO_3^{--}$.

Les résultats obtenus pour la région du spectre comprise entre 300 et 1600 cm^{-1} montrent que la structure tétraédrique régulière représentant l'ion SO_4^{--} est assez peu déformée dans le cas des sulfamates pour l'ion $SO_3-NH_2^-$. Leur spectre est très comparable à celui des thiosulfates étudié par R. Duval et J. Lecomte (1) comme on peut s'en rendre compte sur le tableau suivant :



Si l'on considère en première approximation le groupement NH_2 comme ponctuel, on doit observer, pour une structure du type XO_3Y, six modes de vibrations fondamentales qui se déduisent des quatre oscillations fondamentales du groupement SO_4. Parmi ces six vibrations, deux sont entièrement symétriques. La vibration totalement symétrique ν_1 passe de 980 cm^{-1} pour les sulfates à 1000 cm^{-1} pour les thiosulfates et à 1050 cm^{-1} pour les sulfamates. Cette bande apparaît dans tous les spectres des sulfamates sous forme d'une raie unique, très bien marquée à 1065 cm^{-1} pour l'acide et entre 1020 et 1050 cm^{-1} pour les sels. Elle avait déjà été observée dans le spectre de diffusion de l'acide sulfamique (2); étant totalement symétrique, elle est très forte en diffusion et polarisée.

L'autre vibration symétrique correspond à la vibration de valence S—N. Elle est comparable à celle des thiosulfates S — S qui se trouve à 450 cm^{-1}.

Non signalée par J. Gupta et A. Majumdar [2], elle se trouverait vers 550 cm^{-1} d'après H. Hofmann et K. Andress [3]; nous pensons plutôt qu'elle serait représentée par la bande moyenne vers 450 cm^{-1}.

L'autre vibration de valence ν_{23} produit une très forte absorption entre 1150 et 1250 cm^{-1} en tous points comparable à la très forte bande ν_{234} des sulfates à 1100 cm^{-1}. Pour l'acide sulfamique, on observe deux bandes à 1260 et 1300 cm^{-1}. Ces bandes, très fortes en absorption, n'apparaissent pratiquement pas en diffusion Raman.

Parmi les trois vibrations de déformation attendues, la vibration δ_{12} à 450 cm^{-1} pour les sulfates se situe pour l'acide sulfamique et ses sels vers 370 cm^{-1}. Nous ne l'avons pas observée sur les spectres de sélénosulfate de potassium que nous avons enregistrés. Entre 500 et 800 cm^{-1}, la très grande resssemblance des spectres des sulfamates et des thiosulfates nous conduit à penser que la bande à 800 cm^{-1} pour les sulfamates est la vibration δ_3. Cette bande n'apparaît jamais dédoublée. Au contraire, la forte bande observée à 545 cm^{-1} pour l'acide sulfamique se présente le plus souvent comme une bande à deux maxima très nets à 550 et 590 cm^{-1} pour les sels. On remarque sur le tableau la ressemblance existant entre tous ces spectres et le déplacement des raies vers les faibles nombres d'onde lorsqu'on substitue des atomes plus lourds à la place d'un atome d'oxygène.

Considérons maintenant le modèle moléculaire SO_3—NH_2 dans son ensemble : nous voyons qu'en réalité cet assemblage possède non pas un axe de symétrie ternaire comme le modèle SO_3Y, mais un plan de symétrie. Ceci explique que toutes les bandes doublement dégénérées soient en réalité dédoublées .Nous devons trouver en fait 12 vibrations distinctes dont 9 pour les vibrations du groupement SO_3—N et 3 pour celles du groupement NH_2. Les vibrations du groupement NH_2 sont situées à 3373 et 3309 cm^{-1} pour la valence, d'après K. W. F. Kohlrausch [4]. Nous trouvons effectivement dans les spectres des sulfamates les deux bandes à 3297 et 3366 cm^{-1}. Enfin la bande très forte à 1530 cm^{-1} commune à l'acide sulfamique et à ses sels est caractéristique des composés renfermant le radical NH_3 comme les ammines.

Dans une prochaine Note, nous envisagerons les trois bandes propres à l'acide et de caractère bien particulier. Ces trois bandes, situées à 1440 cm^{-1} et vers 2400 et 2500 cm^{-1} sont très aiguës et très intenses. Elles doivent être dues à des liaisons hydrogène, l'atome d'hydrogène de l'acide étant plus léger et plus mobile que les métaux des sels.

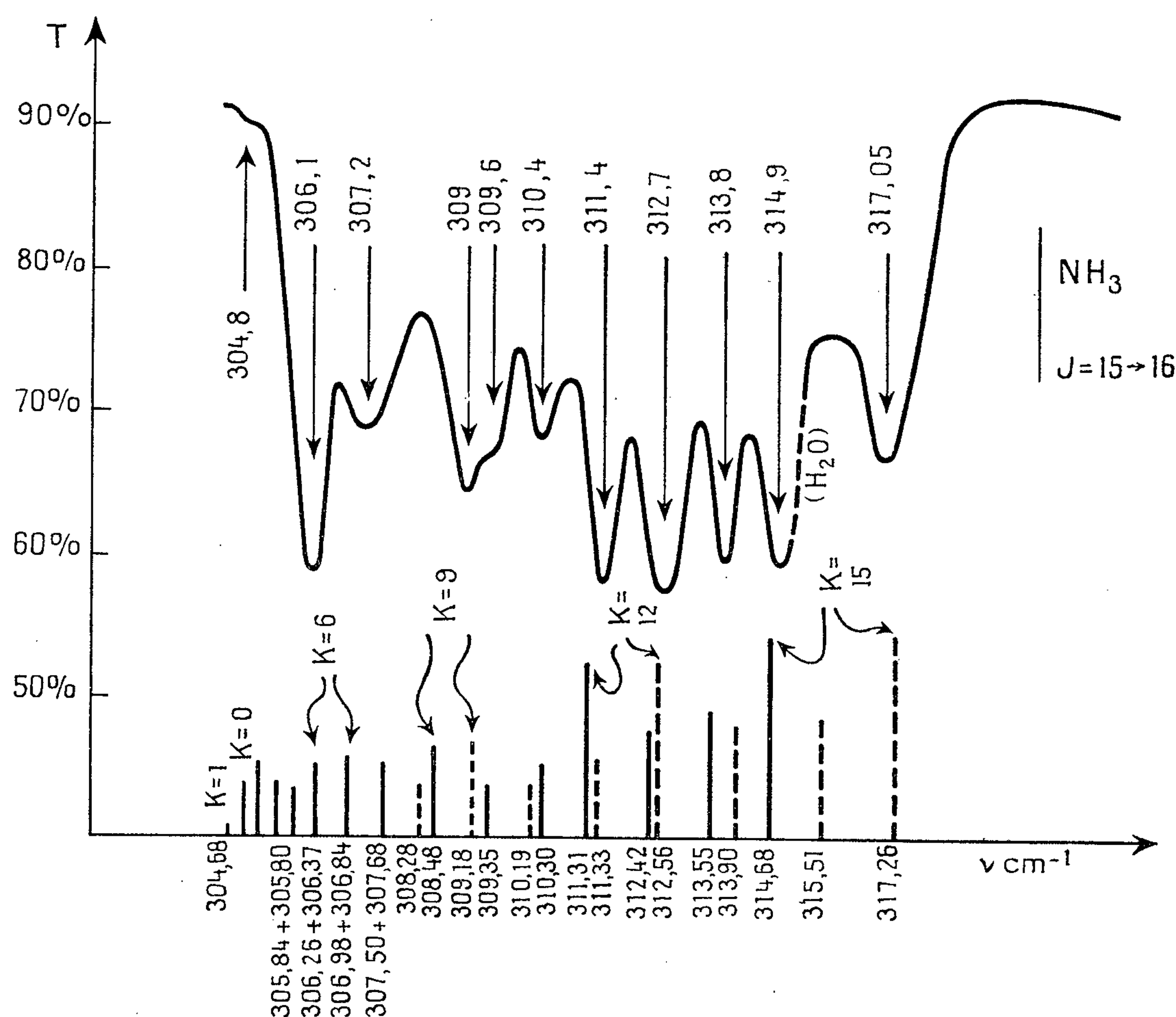
(1) *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 998.
(2) *J. Ind. Chem. Soc.*, **18**, 1941, p. 457.
(3) *Naturwissenschaften*, **41**, 1954, p. 94.
(4) *Der Smekal-Raman-Effekt*, Berlin, 1931, p. 194

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure K de la raie de rotation pure* $J = 15 \rightarrow 16$ *de l'ammoniac*. Note (*) de M. **Armand Hadni**, présentée par M. Jean Cabannes.

La structure K de la quinzième raie de rotation pure de l'ammoniac est mise en évidence par onze composantes nettement séparées entre 305 et 317 cm⁻¹.

On sait que toutes les raies de rotation pure de l'ammoniac sont connues depuis $J = 0$ ($\nu = 19\,\text{cm}^{-1}$) jusqu'à $J = 14$ ($\nu = 292\,\text{cm}^{-1}$). Pour J inférieur à 7, on observe de simples doublets ([1]). Pour J compris entre 7 et 14, Randall et, plus récemment, Oetjen ([2]), ont pu isoler quelques raies K dans l'ensemble des deux composantes du doublet.

Pour J supérieur à 14, les raies sont de plus en plus faibles et n'ont pas encore été étudiées à notre connaissance. On pouvait toutefois espérer que la



structure K deviendrait plus nette par suite des effets plus importants de la force centrifuge. Nous avons étudié la raie $J = 15$ avec une cuve de 60 cm remplie à la pression atmosphérique et placée sur le trajet optique d'un spectromètre à réseau décrit par ailleurs ([6]). C'est sans doute la raie de rotation de l'ammoniac dont la structure K paraît la mieux résolue (*fig.*). Les effets de

distorsion étalent la raie sur 12 cm^{-1} où l'on distingue neuf composantes nettes entre 305 et 317 cm^{-1}.

On remarquera d'abord les raies les plus intenses : $K=15$; $K=12$; $K=9$, où K est un multiple de 3 (effet du spin des trois protons).

Toutes les raies sont doubles, sauf la raie $K=0$, réduite à sa composante de plus grande fréquence (J impair).

La distance entre deux raies K diminue avec K. Pour $K=15$, $\Delta=2{,}58$ cm^{-1}; pour $K=12$, $\Delta=1{,}23$ cm^{-1}; pour $K=1$, $\Delta=0{,}34$ cm^{-1}. Ce résultat est assez intuitif si l'on se rappelle que K quantifie la projection du moment cinétique sur l'axe ternaire de la molécule. Les plus grandes valeurs de K correspondent à d'importantes distorsions centrifuges qui aplatissent la molécule le long de cet axe ([3]). Les barrières de potentiel d'inversion correspondantes sont plus faibles et la séparation des niveaux de rotation plus grande. Pour les faibles valeurs de K au contraire, la rotation se fait surtout perpendiculairement à l'axe ternaire. La molécule s'allonge. L'effet est inversé : barrières élevées, niveaux très rapprochés.

Sous le spectre enregistré, on a représenté le spectre calculé en utilisant les résultats de Z. I. Slawsky et D. M. Dennison ([4]) qui tiennent compte de l'effet de la force centrifuge :

$$(1)\qquad \nu = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \pm a,$$

$B=19{,}88$ cm^{-1} représente la constante rotationnelle par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe ternaire et pour l'état vibrationnel fondamental; $4D_J=0{,}00324$ cm^{-1} et $-2D_{JK}=0{,}00310$ cm^{-1} sont des facteurs exprimant la distorsion de la molécule par la force centrifuge.

Les deux premiers termes de l'équation (1) décrivent un spectre de raies légèrement convergentes comme celui d'une molécule linéaire. Le troisième fait prévoir une décomposition de chaque raie J en $(J+1)$ composantes (structure K). Le dernier exprime l'effet de tunnel.

Calcul de a. — L'expression la plus simple de a eut été $a=0{,}66$ cm^{-1}. C'est celle qu'utilisèrent Foley et Randall en 1941 ([1]). L'accord avec l'expérience n'était pas toujours parfait. Pour les valeurs plus élevées de J, l'approximation est tout fait mauvaise. a est une fonction de J et K et le spectre d'inversion présente autant de raies que d'états (J, K) suffisamment peuplés. La structure fine observés dans l'ultrahertzien ([5]) s'est trouvée bien représentée par la formule

$$(4)\qquad a = \nu_0 \exp[-A'J(J+1) + B'K^2 + C'J^2(J+1)^2 - D'J(J+1)K^2 + E'K^4]$$

avec $\nu_0=0{,}7935$ cm^{-1}; $A'=6{,}36996.10^{-3}$; $B'=8{,}88986$ et $C'=8{,}6922.10^{-7}$; $D'=-1{,}7845.10^{-6}$; $E'=5{,}3075.10^{-7}$ ([7]).

Si l'argument de l'exponentielle est inférieur à 1, on peut la développer en

série et ne conserver, par exemple, que les deux premiers termes :

(3) $$a = 0{,}7935 - 0{,}00505\,J(J+1) + 0{,}00704\,K^2.$$

C'est cette expression qu'utilisèrent Hansler et Oetjen ($J \leq 10$).

Pour la raie $J = 15$ qui nous intéresse, ce développement n'est plus valable. Il conduirait, par exemple, à des valeurs négatives de a pour K inférieur à 8 ([6]). Nous avons donc utilisé directement l'équation (2). L'interprétation du spectre n'est pas terminée. On peut toutefois remarquer que l'accord entre les spectres calculé et observé est généralement bon. En particulier, l'étalement de la bande correspond très sensiblement aux deux raies extrêmes du spectre calculé.

Les raies $J = 16$, 17 et 18 sont plus faibles mais pourraient être également étudiées avec d'autant plus d'intérêt qu'il semble difficile d'atteindre dans l'ultrahertzien des molécules en rotation très excitée (les observations de Good, par exemple, se limitent aux valeurs de J inférieures à 7). Au-delà, la structure K élargit tellement les raies qu'elles finissent par chevaucher. De plus, le spectre de rotation pure pénètre dans le domaine d'une bande de vibration-rotation beaucoup plus intense, correspondant à la transition $\nu_2 = 1_a \rightarrow 2_s$, et centrée vers 629,3 cm^{-1}.

(*) Séance du 11 juin 1956.

([1]) H. M. Foley et H. M. Rendall, *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 171.
([2]) R. L. Hansler et R. A. Oetjen, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 1340.
([3]) H. Y. Sheng, E. F. Barker et D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **60**, 1941, p. 786.
([4]) *J. Chem. Phys.*, **7**, 1939, p. 509.
([5]) B. Bleaney et R. P. Penrose, *Nature*, **157**, 1946, p. 339.
([6]) A. Hadni, *Ann. Phys.*, 13e série, 1956, p. 234.
([7]) C. C. Costain, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 108.

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique de quelques dérivés du silicium.* Note (*) de M. **Daniel Voigt**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes magnétooptiques de quelques dérivés du silicométhane ont été déterminées. On constate que dans les chlorosilanes les contributions du carbone et de l'hydrogène sont les mêmes que pour les composés carbonés, et qu'on peut attribuer au silicium et au chlore des modules qui permettent de calculer avec une bonne approximation les constantes moléculaires.

Les composés organiques du silicium, qui ont fait ces dernières années l'objet de très nombreuses mesures physiques, n'avaient cependant, à notre connaissance, jamais été étudiés du point de vue de l'effet Faraday. Il nous a paru intéressant de déterminer les constantes magnétooptiques de quelques-uns d'entre eux, et nous nous sommes adressé à des dérivés simples du silicométhane dans lesquels l'hydrogène est partiellement ou totalement remplacé par des radicaux alcoylés (méthyle, éthyle, propyle, etc.), par le groupement OC_2H_5, ou par des atomes de chlore.

Nous avons utilisé soit des produits d'origine commerciale, soigneusement purifiés par distillation fractionnée, soit des produits préparés au laboratoire du Professeur Calas qui les a mis à notre disposition, soient : le trichlorosilane, le diéthylmonochlorosilane et le monoéthyldichlorosilane. Le premier de ces composés a été obtenu par action de ClH pur et sec sur du ferrosilicium à 95 % de silicium à une température de 300°. Les deux suivants ont été synthétisés à partir du bromure d'éthylmagnésium et du trichlorosilane et purifiés par une série de distillations fractionnées.

Les mesures magnétooptiques ont été effectuées sous une chute de potentiel magnétique de 50 000 gauss.cm. Les composés étudiés étaient placés dans un tube polarimétrique à chemise thermostatique de 5 cm de longueur. Les doubles rotations, mesurées pour la longueur d'onde $\lambda = 0,578\ \mu$, ont été rapportées à celles de l'eau, et la constante de Verdet adoptée pour celle-ci est de 0,01543 minute à 11°,5 pour la radiation 0,546 μ (1). Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les constantes physiques que nous avons déterminées pour chacun des dérivés qui font l'objet de la présente étude. Après les points d'ébullition que nous avons observés (pris à la pression atmosphérique sauf indication spéciale), nous avons porté les températures t auxquelles ont été effectuées les déterminations de densité et les mesures optiques. ρ, $|\rho|$ et $|\rho|_M$ désignent respectivement les constantes de Verdet, les rotations spécifiques et les rotations moléculaires. On a vérifié dans chaque cas que la dispersion était normale.

	É. (°C).	t (°C).	D_4^t.	ρ (').	$\lvert\rho\rvert$ (').	$\lvert\rho\rvert$ M. (10^2 ').
Dérivés non chlorés :						
$SiH(CH_3)(OC_2H_5)_2$...	95-97	20,0	0,838	0,01430	0,01705	228,9
$Si(CH_3)_2(OC_2H_5)_2$....	111-111,5	19,8	0,841	0,01415	0,01682	249,5
$Si(CH_3)(OC_2H_5)_3$.....	142-144	19,9	0,894	0,01310	0,01465	261,2
$Si(OC_2H_5)_4$..........	160-161	20,0	0,934	0,01220	0,01306	272,1
Dérivés monochlorés :						
$Si(CH_3)_3Cl$..........	56,5-57	18,0	0,864	0,01831	0,02118	230,1
$SiH(C_2H_5)_2Cl$........	99,5	20,0	0,848	0,01761	0,02077	254,7
Dérivés dichlorés :						
$Si(CH_3)_2Cl_2$..........	69,5	18,4	1,074	0,01938	0,01804	232,7
$Si(C_2H_5)_2Cl_2$.........	128	20,0	1,053	0,01867	0,01773	278,6
$SiH(C_2H_5)Cl_2$........	75	20,0	1,090	0,01956	0,01795	231,7
Dérivés trichlorés :						
$SiHCl_3$..............	32	20,0	1,342	0,02087	0,01555	210,6
$Si(CH_3)Cl_3$...........	66	18,9	1,264	0,01987	0,01572	235,0
$Si(C_2H_5)Cl_3$..........	97,5-98,5	20,0	1,242	0,01962	0,01580	258,4
$Si(C_3H_7)Cl_3$..........	122-123	17,9	1,198	0,01930	0,01611	286,0
$Si(C_{12}H_{25})Cl_3$........	154/15mm	20,0	1,029	0,01739	0,01691	513,6
$Si(C_{16}H_{33})Cl_3$........	188/15mm	20,0	0,997	0,01701	0,01706	614,2
Dérivé tétrachloré :						
$SiCl_4$...............	57,5	15,0	1,493	0,02062	0,01381	234,6 (*)

(*) De Mallemann et Suhner (2) ont trouvé 234,2.

On sait que d'une façon générale, en Chimie organique, la contribution des atomes est sensiblement constante dans les molécules où ces atomes jouent le même rôle. En particulier, le groupement CH_2 en chaîne hydrocarbonée a pour module $25.10^{-2'}$. On remarquera qu'un certain nombre des chlorosilanes étudiés ne diffèrent que par $1 CH_2$, qui s'introduit, soit directement sur l'atome de silicium, soit dans une chaîne carbonée déjà existante ($SiHCl_3$, $SiCH_3Cl_3$, $SiC_2H_5Cl_3$ etc., par exemple). Si l'on tient compte de la fragilité de ces composés, la contribution de ce groupement CH_2 apparaît dans les deux cas assez voisine de $25.10^{-2'}$ pour qu'il semble permis d'employer pour le carbone et l'hydrogène, les modules atomiques utilisés en chimie grasse, soit respectivement 12,7 et $6,1.10^{-2'}$. A l'aide de ces modules, par un calcul d'additivité appliqué à deux composés, par exemple $Si(C_2H_5)_2Cl_2$ et $SiCl_4$, on peut déduire les contributions du silicium et du chlore, respectivement 105 et $32,3.10^{-2'}$. Les constantes moléculaires que l'on peut alors calculer pour l'ensemble des chlorosilanes étudiés ne diffèrent au maximum des constantes mesurées que de $3.10^{-2'}$, c'est-à-dire d'environ 1 %.

Par contre, l'utilisation de ces mêmes modules atomiques n'est pas satisfaisante dans le cas des composés non chlorés, à moins de donner tout à fait arbitrairement à l'oxygène une contribution qui est sans équivalent pour tout autre composé analogue.

Il apparaît donc que l'emploi des modules atomiques pour le calcul des rotations moléculaires se heurte dans le domaine des silanes aux mêmes difficultés que celles qui ont déjà été signalées dans d'autres domaines de la chimie ([3]), ([4]).

(*) Séance du 11 juin 1956.

([1]) R. de Mallemann, P. Gabiano et F. Guillaume, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 41.

([2]) R. de Mallemann et F. Suhner, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 804.

([3]) D. Voigt, *Bull. Soc. Chim.*, n° 5, 1953, p. 517.

([4]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. Chim.*, n° 1, 1954, p. 8.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'indice de réfraction des verres binaires à base d'oxydes*. Note (*) de Mme **Aniuta Winter**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'indice de réfraction n_0 de l'oxygène à l'état vitreux ([1]) n'est pas encore déterminé. On sait cependant, par analogie avec d'autres verres, que cet indice a probablement une valeur voisine de l'indice de réfraction de l'oxygène liquide au point de fusion, c'est-à-dire de $n_0 = 1,22$ ([2]).

Comparons n_0 avec les indices de réfraction connus des verres binaires à base d'oxygène ([1]), valeurs rassemblées dans le tableau ci-après :

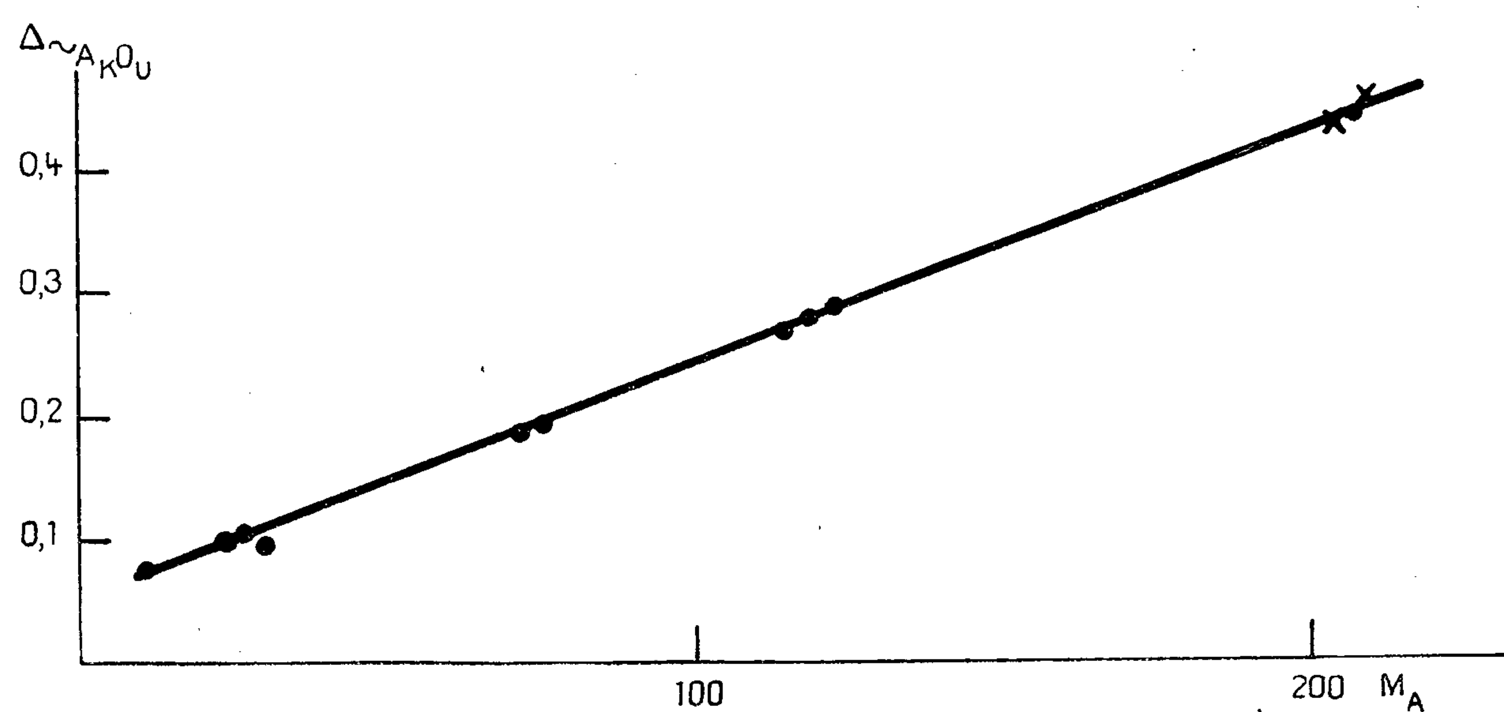
Verre formé par un oxyde d'un élément du groupe III.	n.	Verre formé par un oxyde d'un élément du groupe IV.	n.	Verre formé par un oxyde d'un élément du groupe V.	n.
B_2O_3 (4)....	1,455	SiO_2 (4)......	1,458	P_2O_5 (6)....	1,518
* Al_2O_3......	1,54	GeO_2 (5)....	1,606	AS_2O_3 (7)...	1,799
* In_2O_3......	2,02	* SnO_2......	1,78	Sb_2O_3 (7)....	2,09
		* PbO_2......	2,15		

(*) Les verres marqués d'un astérique ont été préparés et mesurés au laboratoire de l'auteur (3). Pour les autres, les références bibliographiques sont indiquées.

Toutes les valeurs des indices de réfraction $n_{A_KO_L}$ des verres formés par des oxydes A_KO_L sont plus élevées que celle n_0 du verre de l'oxygène et l'on peut calculer l'accroissement Δn rapporté à un volume d'oxygène, c'est-à-dire

$$\Delta n_{A_KO_L} = \frac{n_{A_KO_L} - n_0}{L}.$$

Si l'on trace $\Delta n_{A_KO_L}$ en fonction de la masse atomique M_A de l'élément A, on obtient une fonction approximativement linéaire. La forme de la courbe dépend de la valeur exacte adoptée pour l'indice n_0 de l'oxygène vitreux; en prenant $n_0 = 1,24$, on obtient une droite dans les limites de précision des mesures (*fig.* 1).



L'indice de réfraction $n_{A_KO_L}$ peut donc être représenté par la formule suivante :

$$n_{A_KO_L} = n_0 + L\,\Delta n_{A_KO_L} = n_0 + L.B.M_A,$$

où B est une constante.

A titre de vérification l'auteur a préparé spécialement deux verres Tl_2O_3 (oxyde du groupe III) et Bi_2O_3 (oxyde du groupe V) et a mesuré leurs indices

de réfraction

$$n_{Tl_2O_3} \approx 2,3, \qquad n_{Bi_2O_3} \approx 2,45.$$

Les points correspondants à ces valeurs (marqués par deux petites croix sur la figure 1) se placent parfaitement sur la droite générale.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) On sait que l'oxygène (comme les autres éléments du groupe périodique VI-S, Se, Te) peut former un réseau vitreux simple, c'est-à-dire composé d'un seul genre d'atomes. On sait également que O, S, Se et Te peuvent former des verres binaires avec les éléments du groupe III, IV et V[4].

(2) Par exemple :
pour la glycérine : $n$liq. = 1,495; $n$vitr. = 1,4729;
pour le soufre : $n$liq. = 1,929; $n$vitr. = 1,998.

(3) A. WINTER, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 73; *Cahiers de Physique*, mai-juin 1955, p. 10; *Verres et Réfractaires*, 9, 1955, p. 147.

(4) *Tables des constantes.*

(5) L. M. DENNIS et A. W. LANBENGAYER, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1510.

(6) W. L. HILL, G. T. FAUST et S. B. HENDRIKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1945, p. 795.

(7) E. KORDOS, *Z. Phys. Chem.*, 43 B, 1939, p. 173.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Relations parcours-énergie des ions* $3 \leq Z \leq 10$ *dans les émulsions nucléaires Ilford* C_2. Note (*) de M. **André Papineau**, présentée par M. Francis Perrin.

En utilisant les résultats expérimentaux concernant les états de charge d'ions azote, oxygène et néon en fonction de leur vitesse, il a été possible de calculer les relations parcours-énergie des ions $3 \leq Z \leq 10$ à partir de celles des particules α. Les calculs sont en bon accord avec les points expérimentaux connus. Il est possible d'en déduire certains renseignements sur les états de charge des ions lourds.

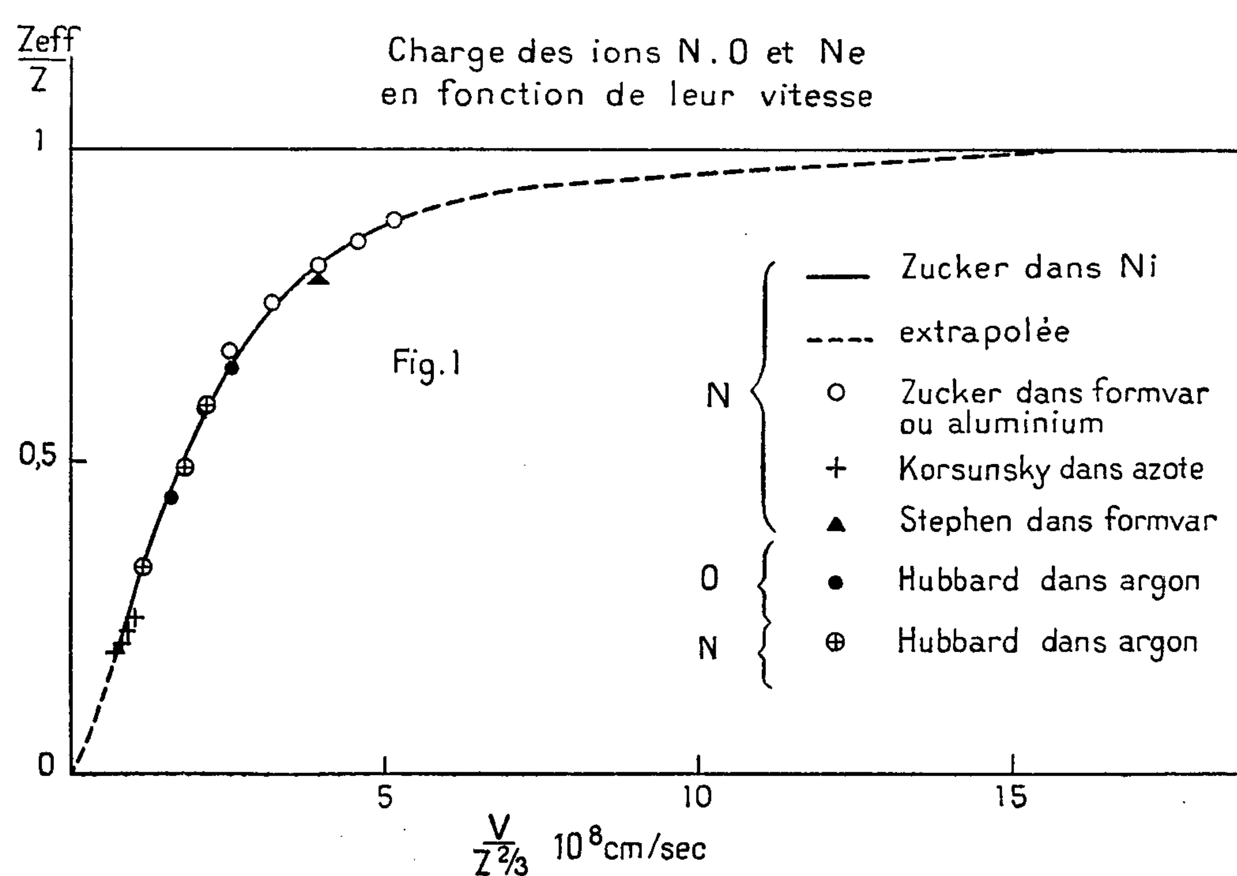
Au moment où de nombreux travaux sont entrepris en utilisant des ions de masse supérieure à 2, accélérés dans des cyclotrons, il est d'un grand intérêt de connaître le plus exactement possible les relations parcours-énergie de ces particules dans la matière.

Quelques auteurs ont déterminé des points expérimentaux de relations parcours-énergie dans les émulsions photographiques pour le lithium, le bore, le carbone et l'azote (1) à (8). Des courbes théoriques de relations parcours-énergie d'ions de charge $Z \geq 3$ ont été calculées par J. P. Lonchamp (9), à partir d'états de charge déterminés théoriquement par Knipp et al. (10), (11), (12), par J. J. Wilkins (13) et plus récemment par D. L. Livesey (14), au moyen d'une méthode semi-empirique de détermination des états de charge des ions.

Le parcours des ions dans un même intervalle de vitesse étant proportionnel à M/Z^2, il est possible de calculer les relations $R = f(E)$ d'ions quelconques à partir de celles des protons (ou des particules α) si l'on connaît leur charge

réelle. Or, l'état de charge d'un ion de vitesse donnée étant jusqu'à présent mal connu expérimentalement, on se trouve conduit à l'estimer théoriquement. Brunings et al. ([10]), ([11]), ([12]) ont donné des courbes théoriques reliant la charge effective d'un ion quelconque à sa vitesse. En utilisant le modèle atomique de Thomas et Fermi, les auteurs considèrent qu'un électron orbital a une probabilité 1/2 d'être perdu par choc si la vitesse v_i de l'ion est égale à la vitesse de l'électron considéré. On obtient un meilleur accord avec l'expérience en supposant la vitesse v_i de l'ion voisine de celle v_e de l'électron : $v_i = \gamma v_e$, γ étant un coefficient numérique voisin de l'unité. Si l'on utilise des « coordonnées réduites » reliant l'état d'ionisation Z réel/Z max au quotient $v_e/Z^{2/3}$ on obtient une courbe universelle valable pour tous les ions.

Cependant, les résultats expérimentaux de Reynolds et al. ([15]) ont montré que ce coefficient γ n'est pas constant pour l'azote. Il nous a paru intéressant d'utiliser des résultats expérimentaux pour établir une courbe semi-empirique des états de charge des ions de $3 \leqq Z \leqq 10$.

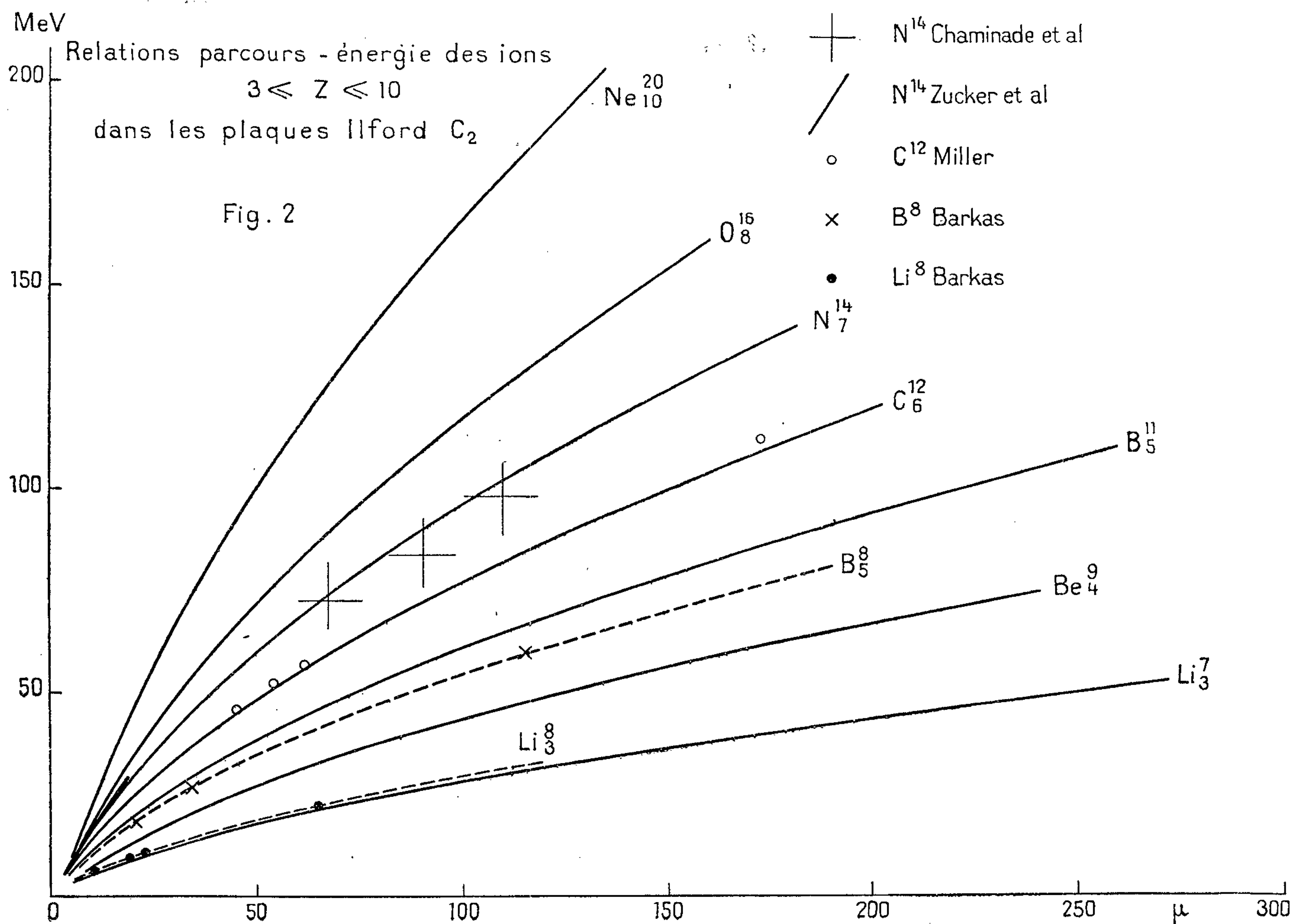


La figure 1 représentant les états de charge des ions azote, oxygène, néon, déterminés expérimentalement ([15]) à ([21]), montre que ceux-ci se placent assez bien sur une courbe unique exprimée en coordonnées réduites. Nous avons admis que cet état de charge était exact pour tous les ions de $3 \leqq Z \leqq 10$ par suite de la mise en jeu des mêmes couches électroniques K et L. Nous avons extrapolé la courbe pour les vitesses faibles ainsi que pour les vitesses supérieures à 2.10^9 cm/s.

A l'aide de cette courbe, il est possible de calculer les relations parcours-énergie dans les émulsions nucléaires des ions du lithium au néon en utilisant la courbe des particules α. Nous avons fait ce calcul point par point pour des

intervalles de vitesses de 2.10^8 cm/s. Les tableaux détaillés des différents calculs figurent dans un rapport du Commissariat à l'Énergie atomique [22].

L'examen des courbes (*fig.* 2) montre qu'elles sont en bon accord avec les points expérimentaux. Elles donnent un meilleur accord pour l'azote entre 5 et 30 MeV que celles de Livesey. Elles diffèrent notablement de celles de



Lonchamp (parcours plus long pour la même énergie) qui, prenant pour base les calculs théoriques de Knipp et Teller, estimait les ions dépouillés de leur électron à des vitesses trop faibles. Cependant, on ne peut donner à ces courbes une précision supérieure à 5 % et il serait souhaitable d'avoir des points expérimentaux pour l'oxygène et le néon.

L'accord entre les courbes calculées et les points expérimentaux permet d'estimer le calcul des états de charge comme satisfaisant. En particulier, on constate que les ions ne sont complètement dépouillés qu'à de grandes énergies, ^{6}Li vers 36 MeV, ^{9}Be vers 75 MeV, ^{10}B vers 106 MeV, ^{12}C vers 164 MeV, ^{14}N vers 235 MeV, ^{16}O vers 320 MeV et ^{20}Ne vers 540 MeV. Par ailleurs, il semble que la capture du premier électron K s'effectue à une vitesse v_i de l'ion égale à celle de l'électron v_e, que la capture du deuxième électron K s'effectue pour $v_i < v_e$, et que la capture des électrons de la couche L s'effectue également pour $v_i < v_e$.

Eu égard à la précision obtenue dans les calculs, la vérification expérimentale des relations parcours-énergie des ions $3 \leqq Z \leqq 10$ peut contribuer à améliorer la théorie des échanges de charge.

([1]) W. H. BARKAS, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 1019.

([2]) P. CUER et J. P. LONCHAMP, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1824.

([3]) H. FARAGGI, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1223.

([4]) D. L. LIVESEY, *Can. J. Phys.*, **34**, 1956, p. 216.

([5]) J. A. NEUENDORFFER, D. R. INGLIS et S. S. HANNA, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 75.

([6]) J. F. MILLER, *Thèse U. C. R. L.*, 1952.

([7]) R. CHAMINADE, M. CRUT, H. FARAGGI, A. GARIN-BONNET, J. OLKOWSKY et A. PAPINEAU, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 105.

([8]) H. L. REYNOLDS et A. ZUCKER, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 393.

([9]) *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 89.

([10]) J. KNIPP et E. TELLER, *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 659.

([11]) J. H. BRUNINGS et J. KNIPP, *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 919.

([12]) J. H. BRUNINGS, J. KNIPP et E. TELLER, *Phys. Rev.*, **60**, 1941, p. 657.

([13]) *A. E. R. E.*, G/R. **664**.

(*) Séance du 4 juin 1956.

([14]) *Can. J. Phys.*, **34**, 1956, p. 203.

([15]) H. L. REYNOLDS, L. D. WILLY et A. ZUCKER, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 474.

([16]) H. L. REYNOLDS, D. W. SCOTT et A. ZUCKER, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 671.

([17]) H. L. REYNOLDS et A. ZUCKER, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 1353.

([18]) K. G. STEPHENS et D. WALKER, *Phil. Mag.*, **45**, 1954, p. 543.

([19]) E. L. HUBBARD et E. J. LAUER, *B. A. P. S.*, **29**, 8, 1954, p. 10.

([20]) E. L. HUBBARD et E. J. LAUER, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 1814.

([21]) M. I. KORSUNSKY, L. J. PIVOVAR, A. M. MARKUS et K. H. L. LEVIANT, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **103**, n° 3, 1955, p. 399.

([22]) A. PAPINEAU, *Rapport C. E. A.*, n° 543.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déterminations respectives des fractions ionisées et des fractions complexées des métaux lourds ou alcalino-terreux dans les solutions additionnées de séquestrants.* Note (*) de M. **ANDRÉ CHAMBIONNAT**, transmise par M. Émile Miège.

La détermination des fractions respectivement séquestrées et ionisées de métaux lourds ou alcalino-terreux dans les solutions additionnées de séquestrants peut être effectuée avec succès par le moyen des résines échangeuses de cations.

La résine fixe les ions libres, lourds ou alcalino-terreux sans modifier les conditions d'équilibre du milieu, ne laissant dans la solution que les fractions séquestrées de ces métaux.

L'élargissement constant du domaine d'application des séquestrants, dont le type le plus courant est le sel tétrasodique de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique, pose de plus en plus fréquemment au praticien le problème de la détermination des fractions respectives des métaux

ionisés et des métaux séquestrés dans les solutions additionnées de séquestrants.

Les dosages globaux, du séquestrant et des divers métaux lourds ou alcalino-terreux existant dans la solution, ne peuvent suffire à résoudre ce problème. Les réactions équilibrées entre métaux séquestrés et ions libres sont beaucoup trop complexes pour être traitées par le calcul, d'autant plus que les constantes d'équilibre des divers « chélates » formés varient énormément avec la nature du métal, le pH du milieu et la température.

Les méthodes habituelles de dosage des ions métalliques libres dans la solution entraînent toujours des modifications de pH ou des variations de concentration du milieu, qui ont pour effet de perturber gravement les réactions d'équilibre qui fixaient primitivement les rapports entre fractions séquestrées et fractions ionisées.

L'utilisation des résines « cations-échanges » permet par contre de résoudre ce problème analytique avec simplicité.

Si l'on traite, en effet, une solution contenant des métaux, partie ionisés partie séquestrés, par une résine échangeuse de cations, chargée en ions Na par exemple, tous les ions métalliques, lourds ou alcalino-terreux, de la solution sont échangés par la résine contre des ions sodium.

Les ions métalliques séquestrés ne sont pas touchés, le pH n'est absolument pas modifié et les équations d'équilibre entre les formes séquestrées restent inchangées.

La résine cation-échange se comporte en quelque sorte comme un véritable filtre qui laisse passer les métaux lourds ou alcalino-terreux séquestrés et arrête leurs ions au passage.

Le mode opératoire peut être schématisé de la façon ci-après :

Une quantité suffisante de résine cation-échange du commerce est chargée en ions sodium par immersion durant 15 mn dans une solution de chlorure de sodium à 5 %.

Le produit est ensuite essoré sur plaque filtrante et lavé cinq ou six fois à l'eau distillée en prenant soin à chaque lavage de laisser l'eau en contact 5 mn avec la résine avant d'essorer.

La résine convenablement lavée et essorée est immergée humide dans la solution à analyser. On laisse en contact 15 mn en agitant fréquemment.

On essore et lave ensuite la résine qui a échangé son sodium contre les ions libres métalliques de la solution.

Sur cette solution « permutée », jointe aux eaux de lavage, on dose, après destruction sulfonitrique du séquestrant, les métaux existants selon les méthodes classiques. Les résultats obtenus correspondent aux fractions métalliques primitivement séquestrées.

L'élution de la résine avec l'acide chlorhydrique à 5 %, suivie de lavages

à l'eau distillée, permet de récupérer les ions métalliques qui avaient été fixés par échange sur la résine et de les doser ensuite.

Après élution et lavage, la résine peut être rechargée en ions sodium pour un nouveau cycle de traitement.

L'application de cette technique nous a permis de doser les fractions séquestrées et ionisées à divers stades dans des solutions d'oligo-éléments destinées au traitement des carences chez les végétaux.

Un litre de résine sèche du commerce peut, une fois chargée en ions sodium, échanger au minimum 0,2 équiv-g de métal.

La concentration de la solution soumise à l'échange ne doit pas dépasser 0,1 équiv-g de métal par litre.

Remarques sur la Note de M. A. CHAMBIONNAT,

par M. **ÉMILE MIÈGE**.

C'est en 1950 que Frydlender attira l'attention en France sur les amino-acides dérivés de l'éthylène diamine (1) et en particulier sur les propriétés complexantes de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique et sur ses applications industrielles.

Ce composé en complexant, par « chelation » (liaison par électrovalence et par covalence-coordinative), les ions métalliques lourds ou alcalino-terreux, permettait de résoudre de multiples problèmes industriels, adoucissement des eaux dans l'industrie textile, élimination des ions métalliques catalyseurs d'oxydations, remplacement des cyanures en galvanoplastie, etc.

Depuis, l'utilisation des « complexons », « séquestrants » ou « chélates » n'a fait que se développer, tant au laboratoire (2), (3), qu'à l'usine (3) et même en agriculture, puisque les sels de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique sont employés sur une grande échelle pour stabiliser les solutions de sels de 2.4-D utilisées comme herbicides (1), (2), (4), (5), et que de nombreux chélates métalliques sont maintenant proposés contre les carences des végétaux en oligo-éléments (6), (7), (8).

Cependant, les nécessités de l'expérimentation ou du contrôle plaçaient de plus en plus souvent le chimiste devant le problème du dosage des fractions respectivement ionisées ou séquestrées des métaux lourds ou alcalino-terreux dans les solutions, qu'il s'agisse de l'analyse de bains électrolytiques, de recherches sur le comportement des oligo-éléments, séquestrés, dans le sol, ou d'étudier des problèmes de séparation de métaux en phase aqueuse.

Ce problème général de dosage ne paraissait pas, jusqu'ici, avoir reçu de solution satisfaisante. Les auteurs se contentaient, le plus souvent,

de déterminer le séquestrant total, soit par la méthode au chlorure de nickel ([9]), soit par mesure du spectre d'absorption du chélate de cuivre ([9]), ou bien, ils s'efforçaient de titrer un métal isolé en milieu de pH donné, à l'aide d'un autre complexant ([10]).

Or, en Agronomie par exemple, il était nécessaire de doser, dans une même solution : Fe, Mn, Zn, Cu, Ca, Mg, en présence d'une quantité de séquestrant insuffisante pour complexer la somme des métaux, et cela sans perturber les équilibres du milieu, donc sans modifier le pH, qui conditionne étroitement les valeurs des constantes de stabilité des complexes ([8]).

La difficulté a été levée par l'utilisation des résines cation-échange. Ces résines permettent de séparer littéralement les ions métalliques des métaux complexés, sans modifier les équilibres au sein de la solution.

Après passage sur une résine convenablement chargée, la liqueur ne contient plus que les fractions qui étaient primitivement séquestrées des métaux lourds ou alcalino-terreux. Les ions métalliques libres restent fixés sur la résine. Une élution convenable permet de les récupérer.

La méthode est très générale et permet, en particulier, l'exploration systématique des équilibres réalisés lors des études des problèmes de séparation des métaux par les différences d'aptitudes à la formation de chélates. C'est elle qu'a étudiée, dans la Note ci-dessus, M. Chambionnat.

(*) Séance du 4 juin 1956.

([1]) Frydlender, *Revue des Produits Chimiques*, 52, 1950, p. 116-121.

([2]) Souchay et Graizon, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 34-43.

([3]) Leroi, *Les Complexons et leurs applications analytiques* (*Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée*, 1re série, 1953).

([4]) Chambionnat, *La Terre Marocaine*, nos 306-307, 1955.

([5]) Chambionnat, *L'importance de la qualité des eaux utilisées dans la préparation des solutions de* 2.4.D. (*Acad. d'Agric. de France*, séance du 18 mai 1955).

([6]) Weinstein et coll., *Agricultural and Food Chemistry*, 2, 1954, p. 421 sq.

([7]) A. F. Camp, *Ibid*, 1, 1953, p. 294-300.

([8]) F. F. Bear, *Ibid*, 2, 1954, p. 244-251.

([9]) *The Versenes*, Technical Bull. no 2, Bersworth Chemical Co, Framingham, Massachusetts.

([10]) Wallace et coll., *Soil Science*, 80, 1955, p. 101-108.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la préparation de ferrites, nickelites et cobaltites alcalins par électrolyse ignée*. Note (*) de MM. **Maurice Dodero** et **Charles Déportes**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

L'électrolyse de la soude fondue peut donner lieu, à température élevée, avec des électrodes en fer, à une attaque cathodique et à un dépôt anodique de ferrite de sodium rhomboédrique $FeNaO_2$ α ([1]).

Nous avons utilisé le mécanisme particulier de cette électrolyse pour préparer des ferrites, nickelites et cobaltites alcalins dont plusieurs se sont révélés nouveaux. Nous avons opéré à diverses températures dans des creusets d'alumine de 50 à 250 cm^3 de capacité.

Les électrodes en fer, nickel ou cobalt sont réalisées avec des plaques du métal pur soudées à l'extrémité d'une tige de fer servant d'amenée de courant. Le bain d'électrolyse est constitué par l'hydroxyde alcalin fondu dans lequel entre en solution le métal corrodé de la cathode sous forme d'anion complexe [1]. Cette corrosion débute immédiatement avec l'électrolyse; sa vitesse est très sensiblement proportionnelle à l'intensité du courant; elle varie et passe par un maximum en fonction de la température; elle est indépendante de la densité de courant pour des valeurs comprises entre 0,1 et 2 A/cm^2. A titre d'exemple, le maximum est de 4,15 g pour 26,8 Ah à la température de 550° dans le cas du fer.

Dès que la concentration des ions fournis par la dissolution cathodique est suffisante, le métal alcalin, le métal lourd et l'oxygène se combinent à l'anode pour former un conglomérat de cristaux s'accrochant en essaim sur la surface active de celle-ci, qui reste parfaitement inattaquée.

A la fin de chaque électrolyse, l'anode est sortie du bain et, après refroidissement, le dépôt en est séparé mécaniquement, lavé à l'alcool absolu, séché rapidement à l'étuve et conservé en tube scellé; en effet les produits obtenus sont pour la plupart décomposés par l'eau et même altérés par l'humidité atmosphérique.

La nature du dépôt est fonction de la température d'électrolyse, mais indépendante de la densité de courant et de la durée de l'essai. Voici quelques résultats pour des tensions aux bornes de 3 à 4 V, une intensité de 1 à 10 A, une densité de courant anodique de 1 à 20 A/cm^2 et une durée d'électrolyse de 1 à 3 h.

1° *Électrolyses dans la soude fondue.* — Au-dessus de 850°, nous avons obtenu un ferrite se présentant sous forme de fines aiguilles rougeâtres, de composition Fe 50,9 %, Na 20,0 %, correspondant à la formule globale $FeNaO_2$; l'étude aux rayons X [2] a révélé qu'il s'agissait d'une forme cristallisée encore inconnue, de structure orthorhombique.

— Deux cobaltites de composition chimique correspondant à la formule $CoNaO_2$ ont été préparés. Ils se présentent tous deux sous la forme de plaquettes hexagonales gris foncées, à reflet métallique.

L'un obtenu entre 710° et 850° possède une structure rhomboédrique; il est isomorphe du ferrite $FeNaO_2\ \alpha$.

L'autre est préparé en dessous de 710°; ses plaquettes sont très minces et mal formées; sa structure, différente de celle du précédent, est en cours d'étude.

Ces deux cobaltites sont nouveaux.

— Entre 650 et 850°, les deux nickelites rhomboédrique et monoclinique de formule $NiNaO_2$ préparés récemment par une méthode chimique par Dyer, Boire et Smith (3), ont été obtenus sous forme de plaquettes hexagonales grises et de fines aiguilles vertes.

Nous avons obtenu en outre de l'oxyde de nickel NiO contenant de faibles teneurs de sodium. L'étude aux rayons X a montré qu'il s'agissait de solutions solides.

2° *Électrolyses dans la potasse fondue.* — Vers 650°, nous avons préparé le ferrite $FeKO_2$, de structure cubique (4).

Un cobaltite de potassium est obtenu au voisinage de la même température; son aspect et sa composition Co 52 % et K 17,2 %, correspondent à ceux du produit préparé par voie chimique par Belluci et Dominici (5). Ces auteurs lui attribuent la formule $Co_4K_2O_8$.

Enfin, encore à la température de 650°, l'oxyde NiO pur de structure cubique se dépose sous forme d'aiguilles noires.

3° *Électrolyses dans un mélange de lithine et de soude fondues :* $LiOH + 2NaOH$:

A 620°, nous avons obtenu le ferrite de lithium $FeLiO_2$, de structure cubique (6), non magnétique.

En résumé, cette méthode nous a permis de préparer, par réactions anodiques, plusieurs composés très bien cristallisés dont trois sont nouveaux.

Nous poursuivons la préparation de composés analogues en utilisant d'autres métaux et des mélanges d'hydroxydes alcalins et alcalino-terreux.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) M. Dodero, *J. Chim. Phys.*, **49**, n° **2**, février 1952.

(2) Félix Bertaut et Pierre Blum, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 429.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, n° **6**, 1954, p. 1499-1503.

(4) *Struktur Berichte*, **3**, p. 430-431.

(5) *Atti. Accad. Lincei*, **16**, 1907, p. 315.

(6) E. Posnyak et F. W. Barth, *Phys. Rev.*, **38**, 1931, p. 2234-2239.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations sur les mécanismes d'attaque de l'aluminium de haute pureté par l'eau à haute température.* Note (*) de MM. **Jean Herenguel** et **Pierre Lelong**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un travail récent de H. Coriou, L. Grall et J. Hure (1) a attiré l'attention sur l'agrandissement d'éprouvettes plates en aluminium de pureté 99,99 recristallisé, par action de l'eau au-dessus de 200° C, phénomène qui n'avait pas été observé sur le métal de pureté industrielle essayé dans ces conditions par J. E. Draley et N. E. Ruther (2).

Nous avons précisé par des examens micrographiques les mécanismes

d'attaque du métal de haute pureté par l'eau à 165 et à 205° C, après un polissage électrolytique ou chimique. Trois processus distincts ont pu être identifiés; leurs cinétiques respectives sont représentées sur la figure 1, pour la température de 165° C :

La courbe 1 rend compte de la formation d'un film homogène continu et transparent qui couvre toute la surface, et dont la croissance se limite à 12 μ environ.

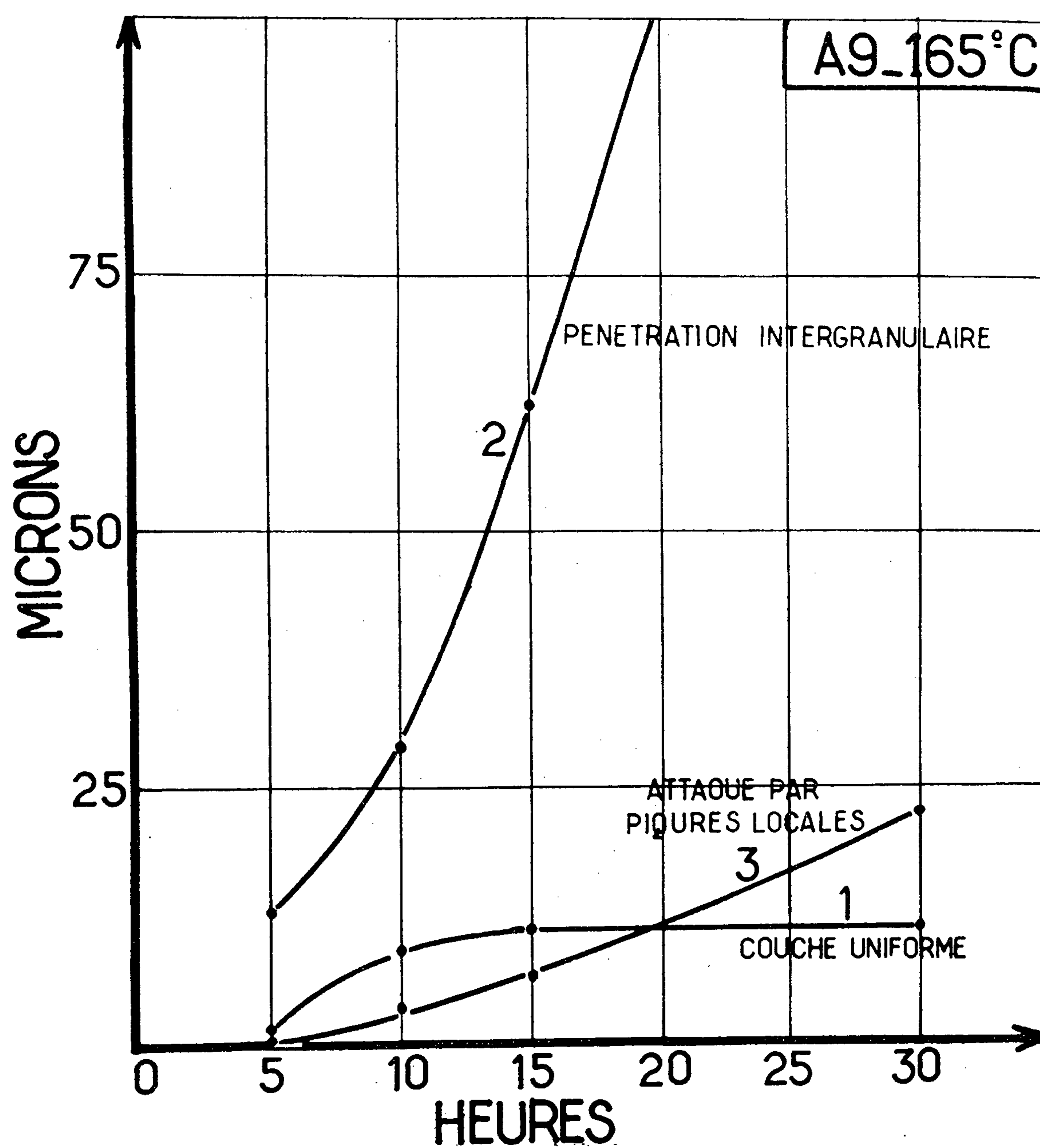


Fig. 1.

La courbe 2 est relative à une pénétration intergranulaire du même film que précédemment. Sur la micrographie de la figure 2 on peut voir le film homogène de surface et intergranulaire, après 10 h à 165° C (G × 500). Le graphique montre que l'attaque aux joints est rapide; elle ne se ralentit pas avec le temps et conduit à une dislocation intergranulaire complète.

La courbe 3 correspond au développement de piqûres à l'interface métal-film primaire, phénomène qui se superpose aux précédents, et se

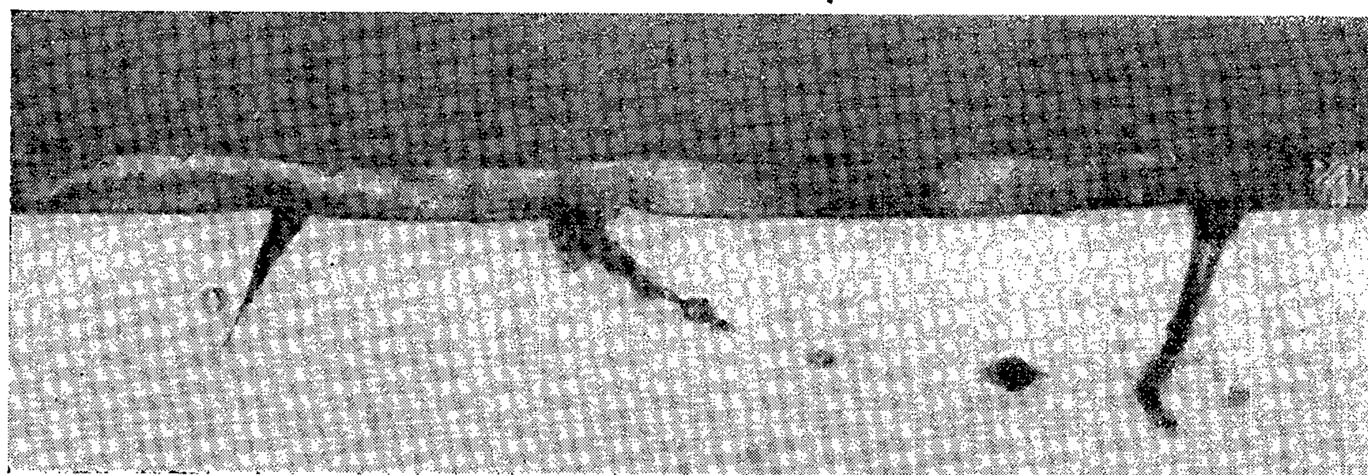


Fig. 2.

substitue progressivement au premier. La micrographie de la figure 3 représente sur coupe une telle attaque après 30 h à 165° C (G × 1000); on voit que les piqûres progressent de façon désordonnée en surface comme dans les cheminements intergranulaires.



Fig. 3.

Le premier mode d'attaque présente des analogies avec l'oxydation anodique et il protège le métal. Le deuxième et surtout le troisième conduisent à la destruction de l'échantillon. Nous remarquerons que le deuxième

rappelle le « maillage » dans l'oxydation anodique ([3]). Quand on augmente la température, la pénétration intergranulaire persiste, mais l'attaque désordonnée par piqûres devient le phénomène prédominant.

L'agrandissement de l'échantillon, compte tenu de son épaisseur et de la dimension du grain, reste limité à 10 % environ du fait de la seule attaque intergranulaire (le gonflement du film est de 50 à 100 %). Par contre, dès que les piqûres apparaissent et se développent, l'agrandissement s'accroît et atteint des valeurs de 30 à 75 %.

Pour qu'un changement de dimensions se produise au cours d'une attaque il apparaît que les conditions suivantes doivent être simultanément remplies: formation d'un film avec gonflement, pénétrations dans une direction normale à la surface (d'autant plus efficaces qu'elles sont nombreuses, même si elles sont élémentairement de faible importance) et sur un matériau capable de fluage à la température de l'attaque.

Les observations décrites permettront d'apprécier et de classer les effets spécifiques des diverses additions qu'on peut faire à l'aluminium pour augmenter sa tenue à l'eau à haute température.

(*) Séance du 11 juin 1956.

([1]) Communication à la Société française de Métallurgie, le 8 mars 1956 (à paraître).

([2]) *International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Genève (août 1955), A/Conf. 8/P/535.

([3]) P. Lacombe et P. Morize, *Métaux et Corrosion*, 19, 1944, p. 30.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'influence du carbone sur les flammes froides et l'inflammation en deux stades des mélanges de pentane normal et d'oxygène*. Note de MM. **Michel Lucquin** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Du noir de carbone déposé artificiellement sur les parois du réacteur relève la limite des flammes de second stade des mélanges $C_5H_{12} + 2O_2$, surtout au-dessous de 300° C et au-dessus de 380° C. Les flammes froides multiples sont supprimées et la première et unique flamme froide est suivie d'une réaction ayant lieu avec une augmentation momentanée de la pression.

Dans de précédentes Notes nous avons donné les limites des domaines des flammes froides et des flammes de second stade des mélanges de *n*-pentane et d'oxygène en fonction de la pression, de la température et de la concentration ([1]). Ces limites dépendent dans une certaine mesure des particularités chimiques de la réaction lente qui les précède. Les facteurs modifiant cette réaction lente doivent donc avoir une influence sur les limites précédentes de sorte qu'en étudiant la variation de celles-ci, lorsqu'on modifie certaines conditions expérimentales, on peut espérer obtenir des

renseignements sur la réaction lente. Parmi les facteurs qu'il nous a semblé intéressant d'étudier nous avons choisi l'influence du carbone, parce qu'il se dépose naturellement sur les parois du récipient de réaction dans l'inflammation en deux stades (et aussi parce qu'il joue un rôle important lors du phénomène du choc dans les moteurs à explosion).

Le carbone utilisé était du noir de carbone (H.A.F. Vulcan 3) constitué de carbone à peu près pur et ayant une surface de 72 m^2/g. Il était réparti sur la surface interne du récipient de réaction à raison de 2 à 3 mg/cm^2.

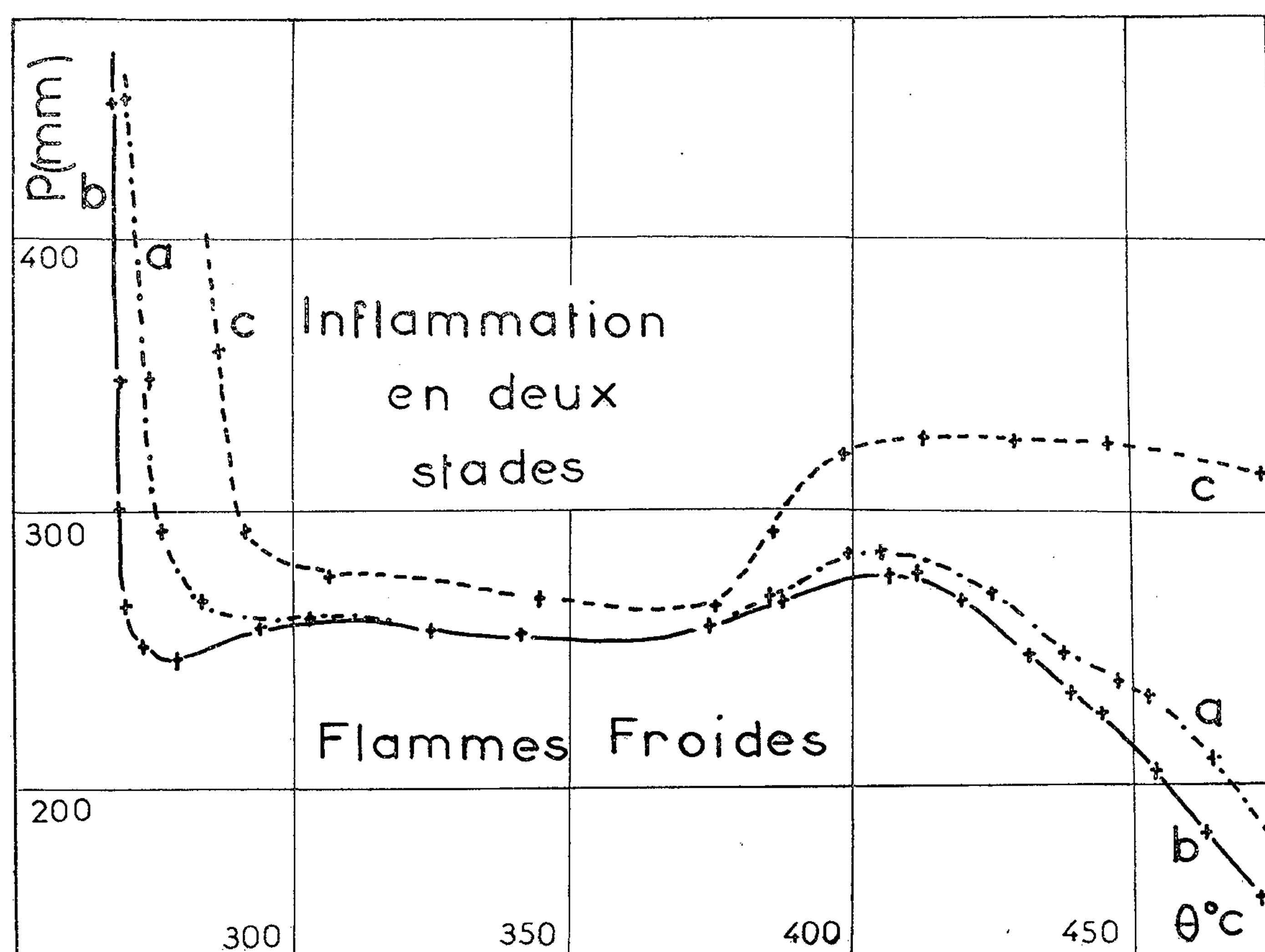


Fig. 1.

Les déterminations étaient faites suivant la technique précédemment utilisée; toutefois on ne pouvait réaliser dans le réacteur, avant l'introduction du mélange gazeux combustible, un vide aussi poussé (10^{-3} à 10^{-4} mm Hg) que lorsqu'on opère en absence de noir de carbone. Les résultats obtenus sont résumés par le diagramme de la figure 1 où les courbes *aa*, *bb* et *cc* donnent en fonction de la pression et de la température les limites, dans des conditions différentes et précisées ci-dessous, du domaine d'inflammation en deux stades (situé au-dessus des courbes précédentes) du mélange n—$C_5H_{12}+2O_2$ dans un récipient cylindrique en pyrex de mêmes dimensions que celui utilisé dans les recherches antérieures.

La courbe *aa* a été obtenue sans addition de noir de carbone et en faisant les déterminations les unes à la suite des autres sans nettoyer la surface interne du réacteur, c'est-à-dire dans les mêmes conditions expérimentales

que pour la courbe déjà publiée. La courbe *bb* a été obtenue en nettoyant la surface du réacteur après détermination de chaque point (c'est-à-dire chaque fois après trois ou quatre expériences). Enfin la courbe *cc* a été obtenue après dépôt de noir de carbone sur la surface interne du récipient de réaction comme il a été dit plus haut. On voit qu'en présence de carbone la limite du domaine des flammes de second stade est notablement relevée au-dessous de 300° C, ce qui correspond à une action sur la première flamme froide. Entre 300 et 380° C la limite ne subit qu'une faible élévation et l'influence du noir de carbone est bien moindre. Mais au-delà de 380° C celle-ci devient de plus en plus importante, la limite étant relevée de 100 mm environ vers 450° C.

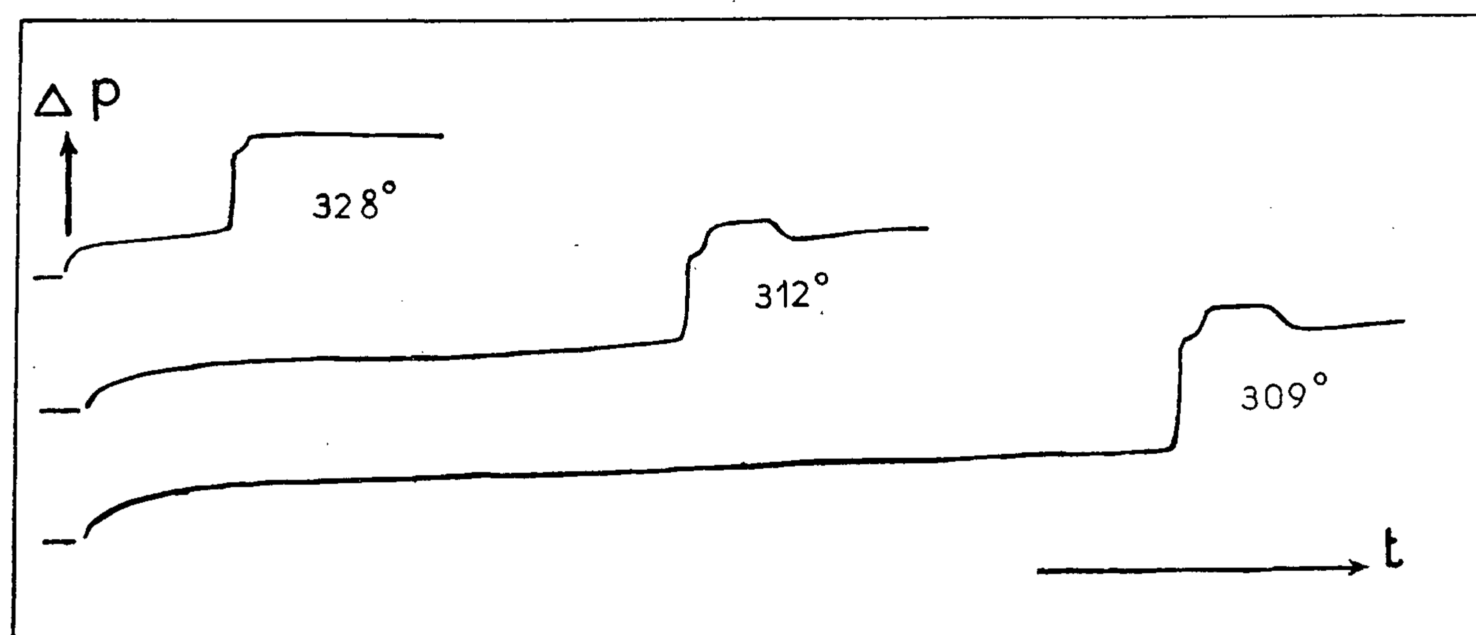


Fig. 2.

Le dépôt artificiel de carbone déplace également la limite inférieure des flammes froides antérieurement déterminée [1] (courbe non reproduite sur la figure 1). Aux basses températures (vers 275° C) cette limite est relevée d'une vingtaine de degrés environ. A plus haute température (vers 330-350° C environ) la pression limite inférieure (moins de 50 mm Hg environ) est relevée d'une trentaine de millimètres. D'autre part, étant donné les conditions expérimentales, il n'a pas été possible de faire des mesures au voisinage de « l'accident » déjà signalé (vers 390-400° C) et qui ne se manifeste pratiquement plus en présence de carbone. Mais la conséquence la plus importante de l'influence du carbone sur les flammes froides est la disparition des flammes multiples. Ainsi sur les enregistrements de la pression en fonction du temps obtenus sous la pression de 145 mm de mercure à 328°, 312 et 309° C et reproduits (*fig.* 2) à titre d'exemples, on constate que la première flamme froide n'est que fort peu perturbée malgré le relèvement de la limite. Mais on voit qu'elle est suivie, et ceci dans tout le domaine d'inflammation froide, d'une réaction (probablement hétérogène et assez exothermique) qui se manifeste par une augmentation momen-

tanée de pression d'autant plus accentuée que la température est plus faible. Cette augmentation de pression n'est pas liée aux flammes multiples puisqu'on l'observe déjà à la limite, dans une zone où, de toutes façons, il n'y a qu'une seule flamme froide. On se trouve donc en présence d'une orientation particulière de la réaction d'oxydation qui se manifeste après la première flamme. De ces résultats on peut donc conclure que ce sont probablement les produits résultant de la première flamme froide, et en particulier les aldéhydes ([2]), qui brûlent d'une manière différente en présence du carbone, tandis que les peroxydes, qui sont à l'origine de la flamme froide, sont peu influencés par la présence du carbone. La diminution de la quantité d'aldéhydes, qui s'accumulent lorsque croît la température ([3]), est ainsi liée à la diminution de l'importance de la réaction exothermique suivant la flamme froide.

Ces recherches sur le rôle catalytique du carbone seront poursuivies et précisées en étudiant l'influence d'additions, en même temps que du noir de carbone, d'aldéhydes et de peroxydes dans le mélange réactionnel.

([1]) M. LUCQUIN et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1095; **241**, 1955, p. 949.
([2]) J. BARDWELL et C. N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.* A, **205**, 1951, p. 375.
([3]) C. BAILEY et R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc.* A, **212**, 1952, p. 311.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les oxydes métalliques*. Note de MM. **André Boullé** et **Charles Chaléroux**, présentée par M. Paul Lebeau.

Mise en évidence de l'influence de la vapeur d'eau dans l'attaque de certains oxydes par le gaz chlorhydrique. Stabilisation de chlorures instables.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons caractérisé l'avancement de la réaction $MO + 2\,HCl \rightarrow MCl_2 + H_2O$ par le facteur r tel que $r = \Delta P'/\Delta P$, ΔP étant l'augmentation de poids correspondant à la transformation totale de l'oxyde en chlorure, et $\Delta P'$, l'augmentation de poids mesurée après passage du gaz sur le solide pendant un temps donné. Pour certains des oxydes étudiés, les courbes $r = f(t)$ présentent un minimum en fonction de la température; tel est le cas pour CuO (*fig.* 1) et Cu_2O (*fig.* 2).

Dans la présente Note, nous donnons de l'existence de ce minimum une explication basée sur l'influence de la vapeur d'eau dégagée. En effet, lorsque l'attaque de l'oxyde par l'acide gazeux a lieu dans la zone de température correspondant à la branche descendante des courbes, le produit n'est pas homogène en fin d'expérience; il est facile de s'en assurer lorsque l'oxyde et le chlorure n'ont pas la même couleur; ainsi dans le cas de CuO, après réaction entre 65 et 80°, la masse est noire (CuO) du côté de l'arrivée

du courant gazeux, et jaunâtre ($CuCl_2$) à l'autre extrémité de la nacelle, précisément là où le produit a été en contact non seulement avec le gaz HCl mais avec la vapeur d'eau provenant d'un début de réaction dans la partie de la nacelle située en amont.

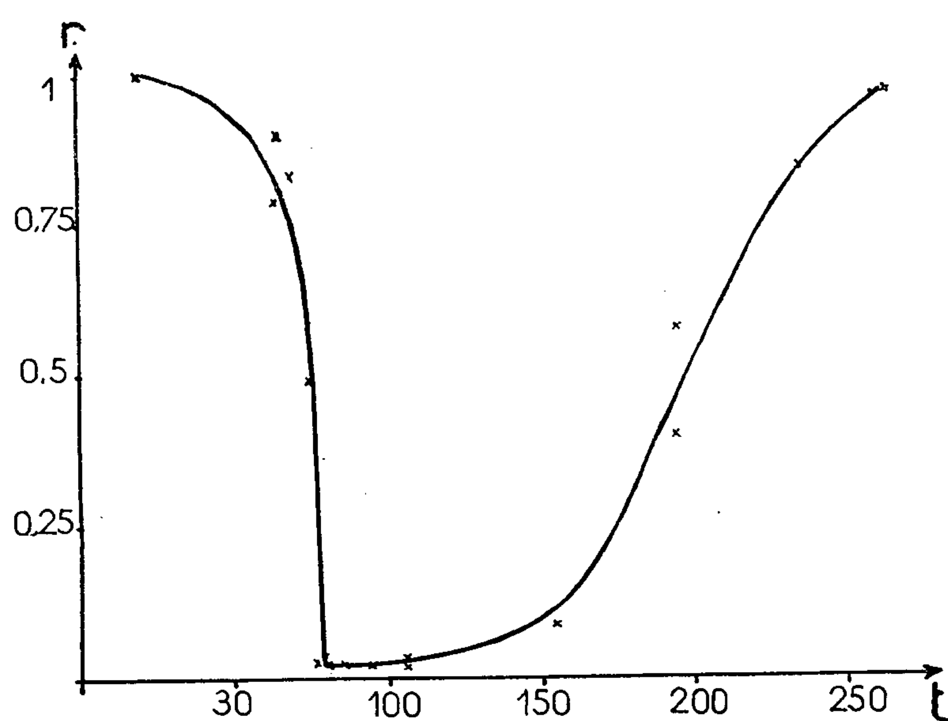


Fig. 1.

Pour vérifier l'influence de la vapeur d'eau, trois expériences ont été effectuées à 90° en utilisant simultanément dans la même nacelle l'oxyde CuO et l'oxyde Cu_2O lequel est totalement transformé en chlorure dans le domaine de température envisagé et constitue en somme la source

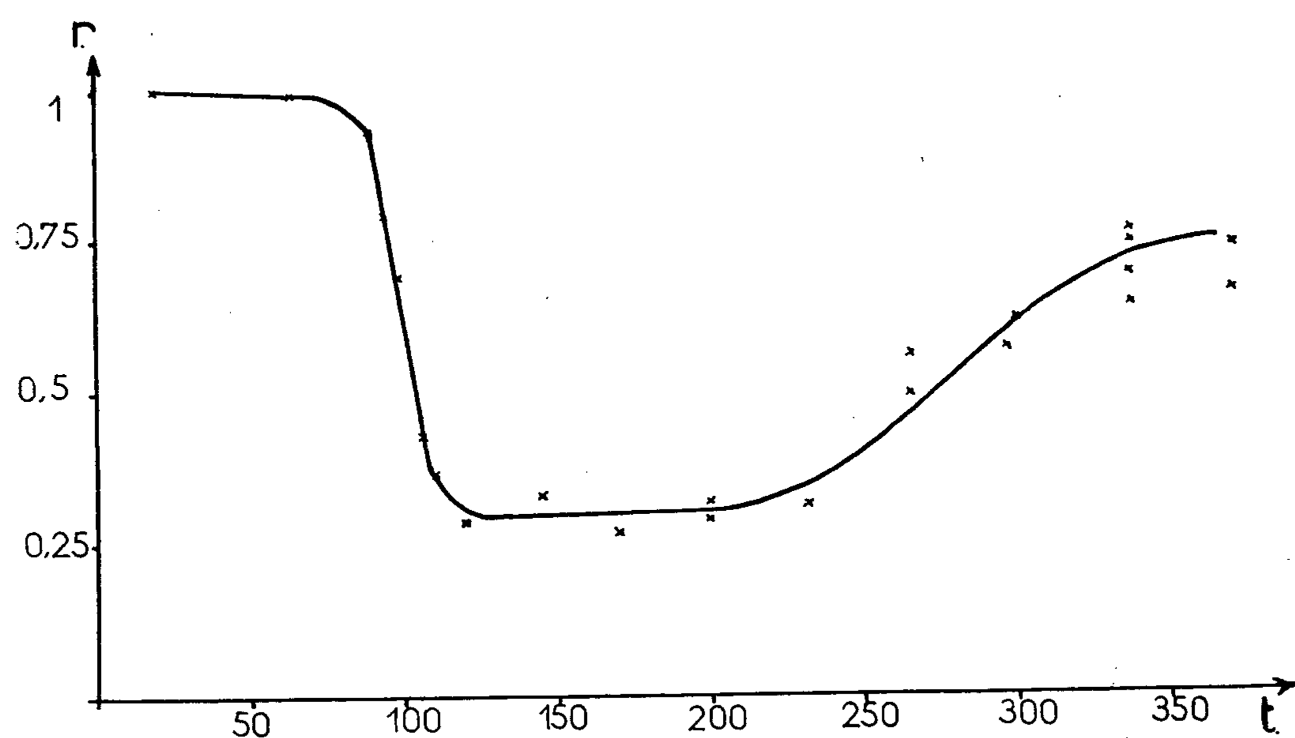


Fig. 2.

d'une quantité connue de vapeur d'eau. Par rapport à CuO : dans l'essai n° 1, Cu_2O est en amont; dans l'essai n° 2, Cu_2O est en aval. Dans l'essai n° 3, les deux oxydes sont mélangés intimement. L'essai n° 0 correspond à l'oxyde CuO seul qui est à peine attaqué à 90°, $r = 0{,}03$.

Expérience.	$t°$.	r.	Prise de CuO.	$\Delta p'$ total.	H_2O total.	Prise de Cu_2O.	H_2O due à Cu_2O.
0	90	0,03	0,265	0,005	0,003	0	0
1		0,86	0,211	0,163	0,057	0,1125	0,014
2		0,45	0,232	0,1215	0,041	0,1215	0,016
3		0,72	0,243	0,1685	0,057	0,123	0,016
						Prise de silice.	
4	65	0,9	0,234	0,145	0,046	0	–
5		0,03	0,249	0,004	0,002	0,712	–

Dans l'essai n° 1, l'oxyde CuO est pratiquement soumis à l'action d'un mélange gazeux HCl et H_2O et la valeur du rapport r passe de 0,03 à 0,86. Lorsque les deux oxydes sont mélangés, r a une valeur intermédiaire.

Il était à présumer que l'influence de la vapeur d'eau serait atténuée dans certaines circonstances, par exemple dilution de l'oxyde dans un produit inerte ou dégagement trop rapide de l'eau à partir d'une certaine température. Effectivement lorsque l'oxyde CuO est mélangé avec de la silice (non attaquée par l'acide dans nos conditions opératoires), la valeur du rapport r, à 65° par exemple, passe de 0,9 à 0,03 (essais n°s 4 et 5).

Ainsi l'existence du minimum dans les courbes $r = f(t)$ peut s'expliquer par les effets en partie contraire des deux facteurs : température et vapeur d'eau.

D'une manière générale, la vitesse d'attaque croît avec la température et il en est bien ainsi dans nos expériences qui ne sont d'ailleurs pas réalisées dans les conditions de l'équilibre (durée limitée et courant gazeux continu). Quant à la vapeur d'eau, elle favorise la réaction si elle n'est pas éliminée trop vite; mais lorsqu'à partir d'une certaine température, qui dépend de la quantité d'oxyde mise en jeu, la durée de contact de la vapeur d'eau et de l'oxyde est trop brève, l'attaque ralentit considérablement et ne redevient notable que sous la seule action de la température (*fig.* 1 et 2).

Signalons enfin qu'une difficulté est apparue lorsque l'attaque d'oxydes conduit à la formation de chlorures instables à la température ordinaire; c'est le cas de PbO_2 qui donne $PbCl_4$. La formation de ce chlorure est néanmoins certaine car il a été stabilisé sous forme du sel double : $Cl_4Pb, ClNH_4$ ainsi que l'avait effectué Oechsel [2], mais dans des conditions différentes. Pour cela l'oxyde PbO_2 est mélangé avec un excès de $ClNH_4$; en fin d'expérience les cristaux jaunes du sel double sont recueillis et identifiés par leur diagramme X. L'attaque de l'oxyde PbO_2 est presque totale à — 20° mais lors du réchauffement opéré en courant d'azote une quantité importante de $PbCl_4$ se décompose avec dégagement de chlore (qui est recueilli et dosé ainsi que la vapeur d'eau). La phase solide finale

est constituée par un mélange de chlorure de plomb Cl_2Pb et de sel double Cl_4Pb, $ClNH_4$.

Cette étude a donc montré que l'action du gaz chlorhydrique sur les oxydes métalliques aboutit à la formation du chlorure correspondant, résultat parfaitement attendu. Nous avons pu néanmoins mettre en évidence pour certains oxydes l'existence de deux processus de réaction, l'une au voisinage de la température ordinaire où la vapeur d'eau formée au cours de l'attaque favorise l'action de l'acide chlorhydrique, l'autre à température supérieure où l'eau, par suite de son élimination rapide, n'intervient plus. Ainsi se trouve expliqué pour nos conditions opératoires le ralentissement de la réaction dans une zone intermédiaire de température; ralentissement que l'on aurait pu attribuer à la formation d'un composé intermédiaire : oxychlorure par exemple, mais l'examen aux rayons X montre que dans tous les cas la phase solide est constituée par un simple mélange oxyde-chlorure.

(1) C. CHALÉROUX, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1218.

(2) *Thèse*, Strasbourg, 1938.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un iodure-sulfure d'aluminium.*

Note de M. **JOSEPH HEUBEL**, transmise par M. Louis Hackspill.

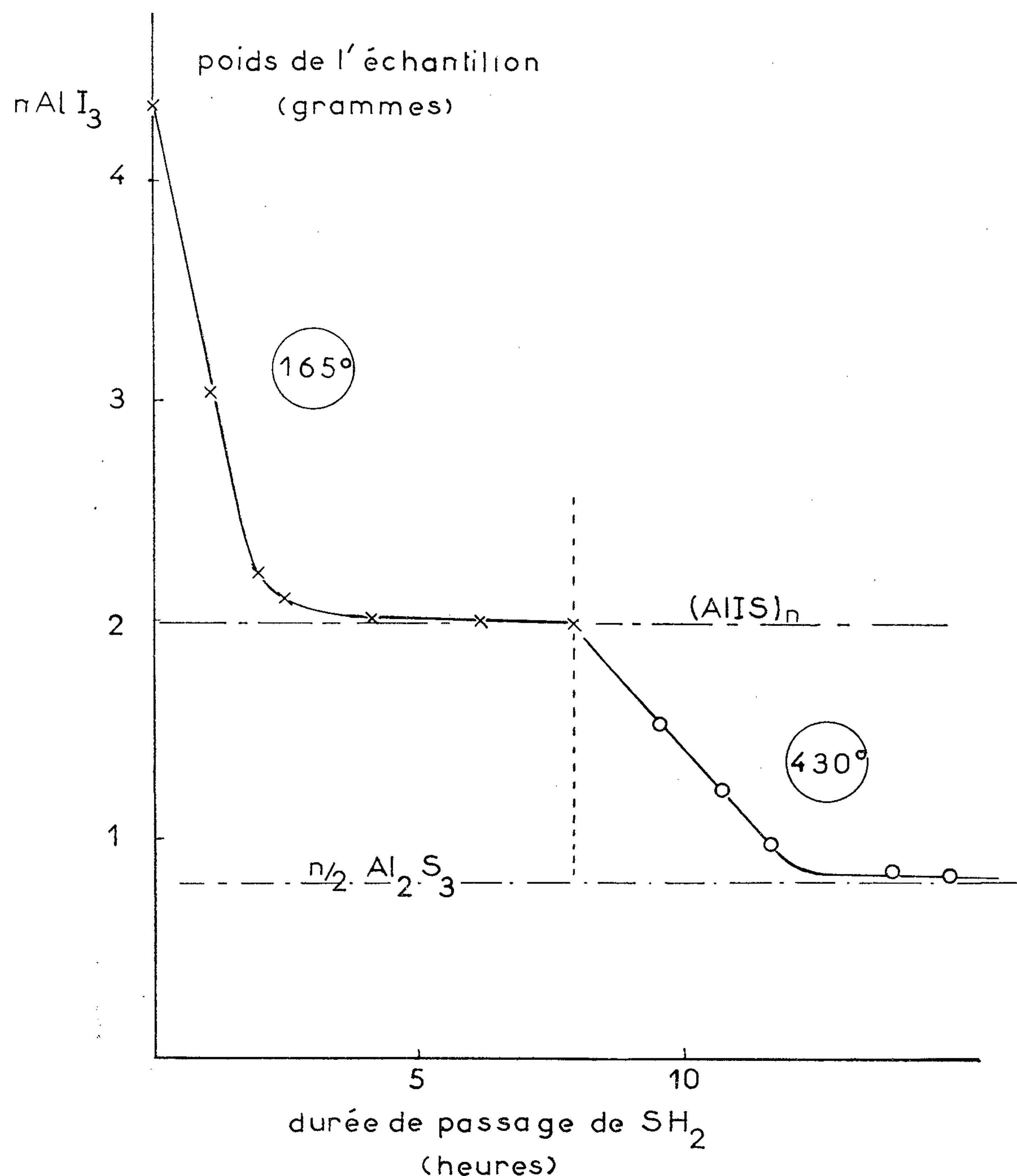
Mise en évidence d'un composé nouveau : l'iodure-sulfure d'aluminium $(AlIS)_n$. Description de deux préparations. Étude de sa stabilité thermique et de son comportement vis-à-vis de divers réactifs : oxygène, eau, ammoniac, solvants organiques. Rapprochement avec des composés analogues de formule AlSR. Essais de préparation d'un acide thioaluminique.

Lorsque l'on fait réagir le gaz H_2S sur l'iodure d'aluminium vers 160-170°, on observe un dégagement de gaz iodhydrique. En même temps il y a fixation de soufre. Le dégagement s'arrête pratiquement après départ de 2 mol IH. La figure représente la perte de poids de l'échantillon AlI_3 en fonction du temps de passage de H_2S à 165°, puis à 430°.

Le produit obtenu, blanc, légèrement beige contient pour 1 atome d'aluminium, 1 atome d'iode et 1 atome de soufre. Sa formule brute est $(AlIS)_n$. Il se conserve en ampoules scellées, mais brunit assez rapidement à l'air. En l'absence d'humidité sa tension de vapeur est négligeable à température ordinaire. Mais il suffit de traces de vapeur d'eau pour provoquer un dégagement de H_2S.

Le même composé peut être obtenu par action de H_2S sur une solution bouillante d'iodure d'aluminium dans le sulfure de carbone. La réaction dure plusieurs heures. La solution, limpide d'abord, se trouble et un

précipité se dépose, qui a la même composition que le produit obtenu par voie sèche. Cette deuxième préparation est à rapprocher de celle d'un iodure-sulfure de bore décrit dans un travail récent (¹), mais on ne dépasse pas le stade de l'iodure-sulfure et l'atome d'iode ne peut être remplacé par SH.



Ces deux préparations donnent un produit amorphe. Le diagramme de diffraction de rayons X ne présente aucune raie identifiable.

L'iodure-sulfure d'aluminium est assez stable thermiquement. En atmosphère d'azote on observe une perte de poids faible régulière entre 150 et 450°. Elle varie suivant la préparation et le traitement préalable de l'échantillon entre 10 et 20 %. Elle est suivie d'une chute brusque de poids entre 470 et 490° (vitesse de chauffe, 150°/h) représentant environ 50 % du poids initial. Il lui correspond un départ d'iodure d'aluminium.

Remarquons que la sublimation de AlI_3 pur ou mélangé au sulfure d'aluminium a lieu à 250° environ, avec la même vitesse de chauffe. En atmosphère d'oxygène l'iodure-sulfure perd brutalement son iode à 170°. Chauffé au-dessus de 500° dans un courant de gaz sulfhydrique il se transforme rapidement et quantitativement en sulfure Al_2S_3. Mais cette transformation a lieu aussi à des températures notablement inférieures en même temps que la vitesse de réaction diminue. La partie droite de la figure correspond à une expérience réalisée à 430°. L'iodure-sulfure d'aluminium est très sensible à l'eau. L'hydrolyse sans ménagements donne de l'alumine, Al^{3+}, I^-, IH et SH_2. Cependant si l'hydrolyse est faite dans un courant de gaz inerte saturé de vapeur d'eau à 20°, seul SH_2 est libéré, contrairement à ce qui se passe pour un mélange Al_2S_3, AlI_3. Le résidu, visqueux, a la consistance du miel et est coloré en brun. Il ne contient plus de soufre.

Pour 1 atome d'aluminium on retrouve 1 atome d'iode et environ 6 mol d'eau (si l'on ne différencie pas OH et OH_2). L'iodure-sulfure d'aluminium est insoluble dans le sulfure de carbone et le benzène, solvants de l'iodure d'aluminium, qui ne l'altèrent pas. Ainsi ce dernier n'est pas extrait au Soxhlet même après une dizaine d'heures. Seules des traces d'iode sont libérées, mais qui semblent provenir d'une faible oxydation superficielle. L'alcool réagit sur l'iodure-sulfure avec libération de SH_2. L'éther rigoureusement anhydre semble être sans action.

L'ammoniac se fixe sur $(AlIS)_n$ à raison de 4 mol par mol. Deux mol NH_3 s'éliminent par chauffage vers 100°. Des deux qui restent, l'une est liée à l'iode — on a identifié l'iodure d'ammonium aux rayons X —, l'autre semble être liée à l'aluminium comme groupe NH_2. Une étude en cours doit permettre de préciser ce point. La formation d'iodure-sulfure d'aluminium est à rapprocher de celle des alkyl-sulfures d'aluminium obtenus par K. Geiersberger et H. Galster [2]. Ces alkyl-sulfures sont préparés dans des conditions analogues : action de SH_2 sur l'aluminium triméthyle à basse température ou sur l'éthérate d'aluminium triéthyle à température ordinaire. Ces produits sont amorphes. En réalisant cette dernière expérience, mais à 200°, j'ai obtenu un produit contenant pour 1 Al, 1 S et un peu moins d'un groupement éthyle.

Il ne semble pas que l'on puisse aboutir par l'une des préparations signalées plus haut à l'acide métathioaluminique correspondant à l'acide métathioborique.

J'ai fait de nombreux essais en vue d'obtenir un acide thioaluminique : attaque directe de l'aluminium amalgamé par H_2S, action de NaHS sur $AlBr_3$ dans SH_2 liquide (SHNa est trop peu soluble), action du sulfure de la triéthylamine sur $AlBr_3$ dans SH_2 liquide, action de SH_2 sur l'éthylate d'aluminium, électrolyse de NaHS dans l'alcool absolu avec électrodes

d'aluminium, mais, jusqu'à présent, aucune des méthodes utilisées ne semble donner le résultat recherché.

(1) E. WIBERG et W. STURM, *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 483.
(2) *Z. anorg. allg. Chem.*, 274, 1953, p. 289.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Absorption dans l'infrarouge d'éthynyl-carbinols tertiaires.* Note (*) de MM. **René Heilmann, Philippe Traynard** et **René Glénat**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont étudié les spectres d'absorption dans l'infrarouge d'un certain nombre d'alcools propargyliques substitués; quelques aspects caractéristiques des bandes principales sont, en outre, décrits.

Dans le cadre d'une série de travaux entrepris sur les alcools du type $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C(OH)-C\equiv CH$, et plus particulièrement sur leur transposition en composés carbonylés (1), nous avons déterminé les spectres d'absorption dans l'infrarouge de ces éthynyl-carbinols tertiaires.

On ne relève qu'un nombre relativement restreint de travaux, d'ailleurs assez récents, sur les spectres infrarouge de molécules acétyléniques complexes. Rien n'a été publié, à notre connaissance, sur l'objet de la présente Note.

Nous avons utilisé un spectrographe pour infrarouge de Leitz à optique de sel et double rayon. La région des vibrations de valence entre 1 600 et 3 500 cm^{-1} a été particulièrement considérée; aucune donnée précise sur les autres modes de vibration n'est, en effet, pratiquement accessible.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus ; les spectres ont été enregistrés pour des composés purs, sous forme de films liquides de 5 à 25 μ d'épaisseur.

Les sigles habituels : tf (très faible), f (faible), m (moyenne), F (forte), TF (très forte) désignent l'intensité des bandes d'absorption dont la position dans l'échelle des longueurs d'ondes est indiquée en cm^{-1}.

Compte tenu de l'appareillage dont nous disposions, les positions des bandes aiguës sont données avec les approximations suivantes : ± 25 cm^{-1} vers 3 000 cm^{-1}, ± 12 cm^{-1} vers 2 000 cm^{-1} et ± 5 cm^{-1} vers 1 000 cm^{-1}.

1. *Bande* (OH). — Très large et très intense dans les spectres de tous les alcools examinés, située entre 3 300 et 3 400 cm^{-1}, elle est caractéristique d'une association intermoléculaire du type polymérique.

En vue de préciser la nature de cette association, nous avons examiné les spectres de l'alcool (II) en solution dans le tétrachlorure de carbone. Pour une certaine dilution (1 M environ), deux bandes aiguës apparaissent dans la

région de vibration de valence OH : l'une $(OH)_l$ située vers 3 450 cm^{-1} (2,90 μ) et l'autre, $(OH)_v$ vers 3 570 cm^{-1} (2,8 μ). L'intensité de l'absorption est dans le cas de $(OH)_l$ inversement proportionnelle à la dilution ; la bande correspondante disparaît totalement pour une solution 0,025 M environ. A ce stade, seule subsiste la bande aiguë $(OH)_v$ dont l'évolution est inverse de celle de $(OH)_l$: son intensité est, en effet, directement proportionnelle à la dilution. Les alcools (V) et (VIII) examinés dans les mêmes conditions nous ont conduits à des observations identiques.

Alcools.	Épaisseur de la cellule (μ).	(OH) Position (cm^{-1}).	(≡CH) Position (cm^{-1}).	(C≡C) Position (cm^{-1}).
$(CH_3)_2C(OH).C{\equiv}CH$ (I)	25	3 300 (TF)	3 260 (TF)	2 100 (tf)
$CH_3(C_2H_5)C(OH).C{\equiv}CH$ (II)....	25	3 330 (TF)	3 270 (TF)	2 100 (f)
$CH_3(C_3H_7)C(OH).C{\equiv}CH$ (III)....	5	3 300 (TF)	3 280 (TF)	2 100 (tf)
CH_3(iso-C_4H_9)$C(OH).C{\equiv}CH$ (IV).	5	3 390 (TF)	3 310 (TF)	2 115 (tf)
CH_3(tert-C_4H_9)$C(OH).C{\equiv}CH$ (V).	5	3 440 (TF)	3 290 (TF)	2 115 (tf)
$CH_3(C_6H_{13})C(OH).C{\equiv}CH$ (VI)..	5	3 330 (F)	3 290 (TF)	Absente à 5 μ ; sous 25 μ ; 2 115 (tf)
$(C_2H_5)_2C(OH).C{\equiv}CH$ (VII).....	5	3 410 (TF)	3 330 (TF)	2 130 (tf)
$(C_3H_7)_2C(OH).C{\equiv}CH$ (VIII).....	5	3 410 (TF)	3 310 (TF)	2 110 (tf)
$C_5H_{10}{>}C(OH).C{\equiv}CH$ (IX).....	5 (*)	3 330 (F)	3 280 (F)	2 100 (tf)
$CH_3(C_6H_5)C(OH)C{\equiv}CH$ (X).....	25 (*)	3 370 (TF)	3 257 (F)	2 100 (f)
$(C_6H_5)_2C(OH).C{\equiv}CH$ (XI)......	25 (*)	3 390 (TF)	3 260 (TF)	2 105 (f)

(*) Composés en surfusion.

Ces résultats sont en tous points comparables aux constatations faites par l'un de nous en collaboration avec R. Freymann ([2]) dans le cas de β-cétols. Les spectres infrarouges de ces derniers en solution dans CCl_4 mettent, en effet, en évidence des bandes $3\nu(OH)_v$ et $3\nu(OH)_l$ (respectivement à 0,9672 et 0,9859 μ) dont la variation en fonction de la dilution est semblable à celle des deux bandes (OH) correspondantes des éthynyl-carbinols.

La nature classique de l'association qui intervient entre les molécules d'alcools acétyléniques, semble bien ainsi être précisée.

2. *Bande* (≡ CH). — D'intensité toujours très forte et située entre 3 260 et 3 330 cm^{-1}, en accord avec les travaux antérieurs [*cf.* entre autres : ([3])], cette bande se présente comme un pic plus ou moins marqué, contigu à la large bande d'association (OH).

3. *Bande* (C ≡ C). — On sait que l'absorption due à la triple liaison acétylénique aux environs de 2 100 cm^{-1} (4,75 μ) dépend du nombre de substituants. L'examen de cette bande a été facilité par le nombre très restreint de vibrations fondamentales dans cette région. En accord avec les données Raman antérieures, Wotiz et ses collaborateurs ([3]) ont attribué les positions suivantes à la bande (C ≡ C) dans l'infrarouge :

Triple liaison monosubstituée $HC \equiv CR$: 2 100-2 140 cm^{-1} ;

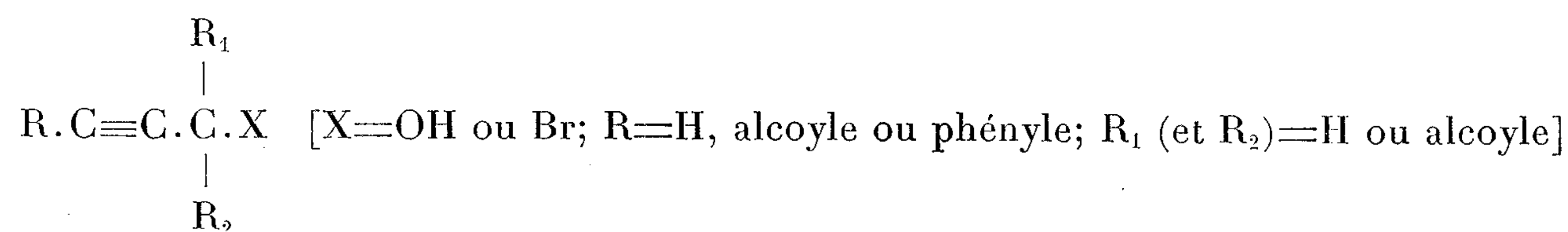
Triple liaison disubstituée $RC \equiv CR'$: 2 190-2 280 cm^{-1}.

Ces valeurs, confirmées ultérieurement par d'autres travaux (4), sont généralement admises.

Quant à l'intensité de cette bande, moyenne pour les acétyléniques vrais, il est également admis (3) qu'elle décroît jusqu'à une valeur très faible, à mesure que la triple liaison se déplace vers l'intérieur de la molécule. Lorsque le composé est symétrique, comme par exemple $RO_2C \equiv CO_2R$, aucune vibration ($C \equiv C$) n'est observée dans l'infrarouge.

Les éthynyl-carbinols tertiaires que nous avons examinés présentent tous, entre 2 100 et 2 130 cm^{-1} la bande caractéristique des acétyléniques monosubstitués. Cependant, l'intensité reste très faible ou extrêmement faible par rapport à celle des bandes dues aux autres vibrations de valence, ce qui semble en désaccord avec les observations mentionnées précédemment.

4. *Région des* 1 700 cm^{-1}. — Aucune absorption n'a été décelée dans cette région, sur laquelle les travaux de Wotiz et ses collaborateurs (3) ont attiré l'attention. Ces auteurs ont signalé une absorption sélective dans cette zone, des composés



Aucune assignation précise n'a pu être établie.

5. *Vibrations de déformation*. — Nous avons relevé entre 800 et 1 000 cm^{-1}, dans chaque spectre, une bande (m) à (TF), assez variable en position (905-955 cm^{-1}), accompagnée d'une ou plusieurs autres bandes (m) à (F). La multiplicité des modes de vibration dans cette région et le manque de travaux s'y rapportant rendraient incertaines les hypothèses que nous pourrions proposer concernant l'origine de ces bandes.

Des travaux ultérieurs sur l'absorption infrarouge de composés propargyliques dérivés de ceux que nous avons utilisés permettront, nous le pensons, d'élucider certaines particularités des résultats exposés dans la présente Note.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) R. Heilmann et R. Glenat, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1954, p. 59; *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 877.

(2) R. Heilmann et R. Freymann, *Ann. Univ. Grenoble*, **19**, 1943, p. 131; R. Freymann et R. Heilmann, *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 415.

(3) J. H. Wotiz, F. A. Miller et R. J. Palchak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 5055.

(4) J. C. H. Allan, G. D. Meakins et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1874.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés de l'acide vératrylpyruvique (diméthoxy-3.4 benzylpyruvique).* Note (*) de MM. **Paul Cordier** et **William Hathout**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction par l'hydroborure de potassium de l'acide vératralpyruvique donne naissance à un complexe boriqué de l'acide vératrallactique dissocié en milieu fortement chlorhydrique. Sous l'action de la soude à chaud l'acide α-alcool-β-éthylénique donne l'acide vératrylpyruvique dont on a étudié la condensation avec l'acétone et l'acétophone. Sous l'action de l'acide chlorhydrique à 100° l'acide vératrallactique conduit à l'acide vératroylpropionique.

1. Nous avons appliqué pour la préparation de l'acide vératrylpyruvique [1] la méthode indiquée précédemment par l'un de nous et J. Bougault [2] pour l'obtention des acides benzyl- et anisyl-pyruviques, méthode utilisée ensuite par Mani Mayer [3] pour la préparation de l'acide *p*-méthylbenzylpyruvique. Cette technique nous a imposé les différents stades suivants :

a. Préparation de l'acide vératralpyruvique



$$(CH_3O)_2{=}C_6H_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}CO_2H\,;$$
$$\scriptstyle 3,4$$

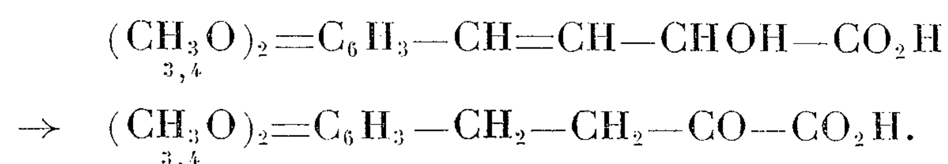
ce composé a été obteuu dans de bonnes conditions par la méthode de Reimer [4] : condensation de l'aldéhyde vératrique avec l'acide pyruvique en présence de potasse dans l'alcool méthylique; cet acide connu se présente en belles aiguilles jaunes F 155°.

b. Hydrogénation de l'acide vératralpyruvique en acide vératrallactique; nous avons essayé l'emploi de l'hydroborure de potassium qui nous avait donné de bons résultats dans le cas de l'obtention des acides benzal-, anisal- et tolual-lactiques. L'hydrogénation a été faite en milieu aqueux légèrement alcalin, après un contact de 24 h la liqueur étant presque entièrement décolorée nous avons constaté que l'acidification par l'acide chlorhydrique dilué donnait un précipité d'aspect gommeux se solidifiant lentement; séparé il est soluble dans l'eau chaude, après refroidissement la solution est agitée avec de l'éther qui enlève une petite quantité d'acide non saturé cétonique; la liqueur aqueuse abandonnée laisse précipiter un produit amorphe incolore qu'on isole par filtration au bout de quelques jours. Ce composé se décompose vers 175-180° en laissant un dépôt charbonneux; calciné, le résidu donne les réactions du bore. Devant les difficultés d'obtention d'un composé défini nous ne pouvons donner une composition exacte de ce produit dont nous poursuivons l'étude. Il s'agit d'un complexe boriqué de l'acide vératrallactique assez stable en milieu alcalin, sous l'action de la soude à chaud il y a formation d'acide vératrylpyruvique. Ce produit est dissocié en milieu fortement chlorhydrique avec libération de l'acide vératrallactique.

Pour accéder à l'acide vératrallactique, après action du borohydrure de potassium sur l'acide vératralpyruvique en milieu bicarbonaté et contact de 24 h, nous avons versé le mélange dans de l'acide chlorhydrique concentré, la liqueur est rapidement agitée avec de l'éther pour éliminer l'acide vératralpyruvique non transformé; dans ces conditions l'acide vératrallactique ne passe pas ou très peu dans l'éther et reste en phase aqueuse d'où il cristallise lentement. Au bout de 2 h on le recueille, le rendement est de 60 %.

L'acide vératrallactique purifié soit dans l'eau, soit dans l'alcool dilué, cristallise avec $2H_2O$, F 61°; il s'altère rapidement en se résinifiant; il doit être conservé à l'abri de l'air et de la lumière.

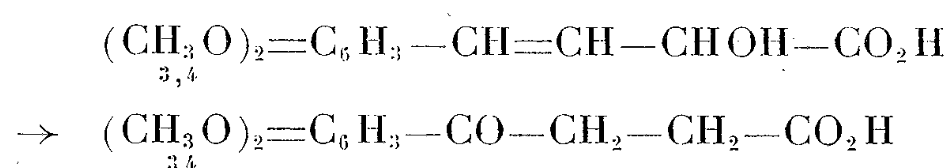
c. Fraîchement préparé l'acide vératrallactique, soumis à l'action de la soude à 5 % à 100° pendant 1 h, subit une isomérisation, par migration protonique, en acide vératrylpyruvique



$$\underset{3,4}{(CH_3O)_2}{=}C_6H_3{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}CO_2H$$
$$\rightarrow \underset{3,4}{(CH_3O)_2}{=}C_6H_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CO_2H.$$

Le produit obtenu après acidification, purification par le benzène, est cristallisé dans l'eau; il retient $1H_2O$, F 93°. Rdt 80 %. Il donne en solution hydroalcoolique une coloration intense violet lilas avec le chlorure ferrique. Semicarbazone, F (déc.) 139°.

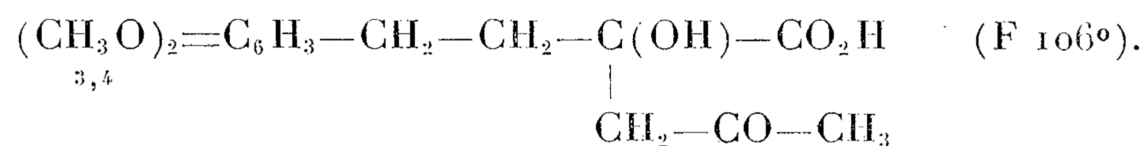
Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique à concentration environ N à 100° pendant 2 h l'acide vératrallactique se transforme en acide vératroylpropionique



$$\underset{3,4}{(CH_3O)_2}{=}C_6H_3{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}CO_2H$$
$$\rightarrow \underset{3,4}{(CH_3O)_2}{=}C_6H_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H$$

F 155° (alcool dilué). Rdt 60 à 65 %. Semicarbazone F 202°.

2. L'acide vératrylpyruvique se condense facilement avec l'acétone, nous avons opéré avantageusement en milieu alcoolique en présence de potasse et obtenu ainsi la précipitation du sel de potassium de l'acide α-alcool-γ-cétonique formé que nous avons isolé au bout de trois jours. Par dissolution aqueuse et acidification nous avons obtenu l'acide correspondant

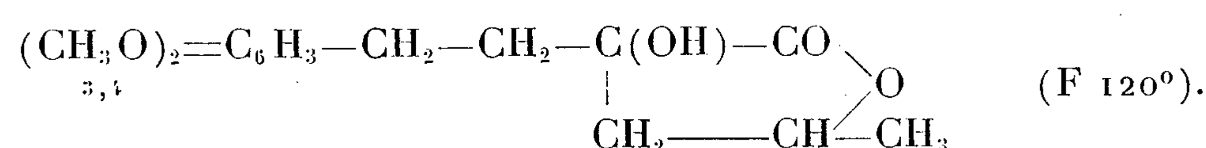


$$\underset{3,4}{(CH_3O)_2}{=}C_6H_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ CH_2-CO-CH_3}}{C(OH)}{-}CO_2H \quad (F\ 106°).$$

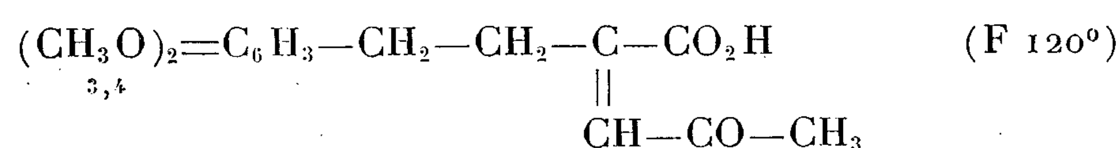
Comme tous les acides α-alcools-γ-cétoniques précédemment obtenus, ce composé est fragile en milieu alcalin avec régénération des constituants. Semicarbazone, F 187-188°.

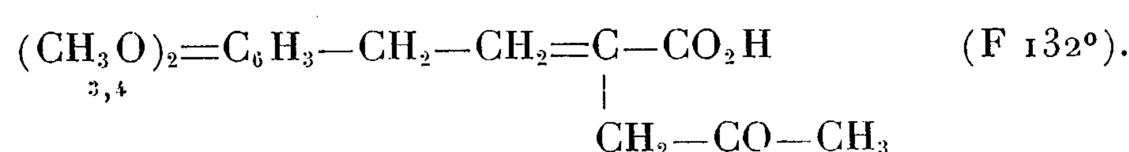
L'hydrogénation par le borohydrure de potassium donne l'acide α.γ-alcool

qui se lactonise rapidement

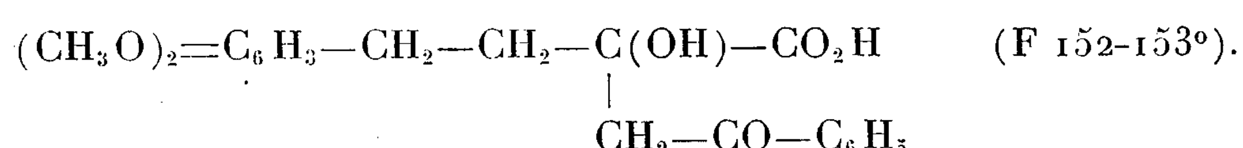


Sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° durant 1 h, l'acide α-alcool-γ-cétonique donne un mélange de composés dans lequel nous avons identifié deux acides éthyléniques



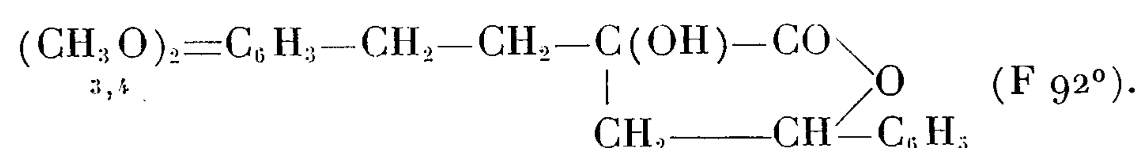


L'acide vératrylpyruvique se condense également facilement avec l'acétophénone en milieu alcoolique en présence de potasse, on obtient le sel de potassium de l'acide α-alcool-γ-cétonique



Semicarbazone F 198°.

L'hydrogénation par le borohydrure de potassium donne l'acide α.γ-alcool dont nous avons isolé la lactone



(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) W. HATHOUT, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1956.

(2) P. CORDIER et J. BOUGAULT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2004.

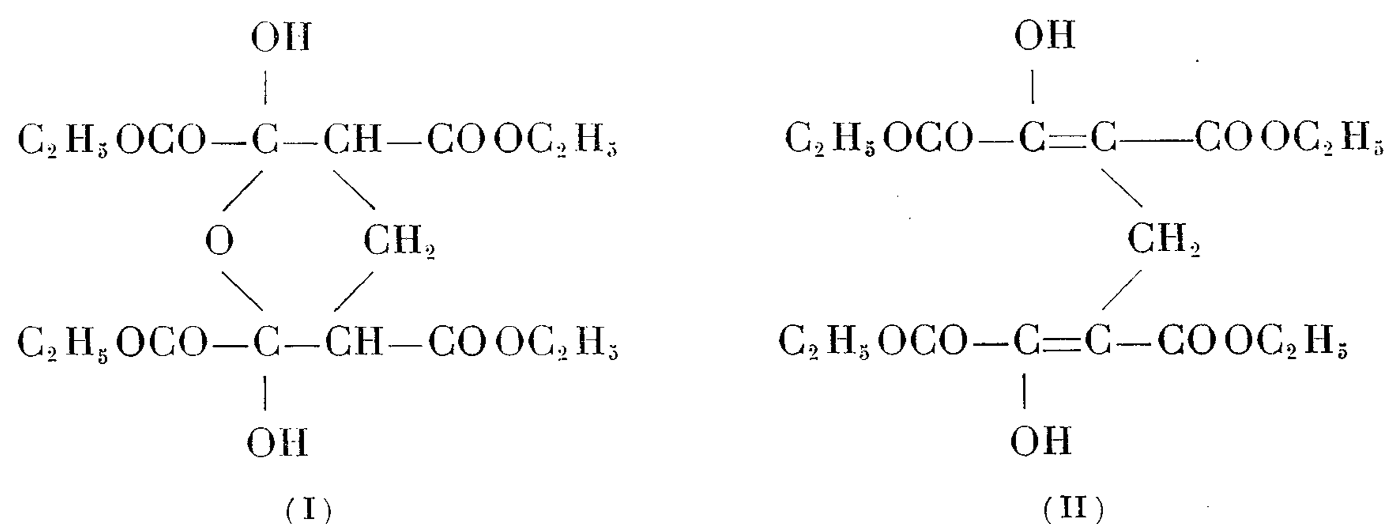
(3) *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1955.

(4) REIMER, E. TOBIN et M. SHAFFNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 211.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ester méthylène-bis-oxalacétique*. Note (*) de MM. **Henry Gault** et **Elias Elkik**, présentée par M. Marcel Delépine.

E. E. Blaise et H. Gault (1) ont, par condensation du formaldéhyde en solution aqueuse à 30 % avec l'ester oxalacétique, en présence de pipéridine ou de diéthylamine comme catalyseurs, obtenu l'ester méthylène-*bis*-oxalacétique sous une forme hydratée (I) F 112° qui, par simple

chauffage à 100°, se déshydrate en une forme anhydre (II) F 81°. Ces auteurs ont attribué à ces deux esters les formules suivantes :



Au cours de recherches récentes sur l'orientation de la condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalacétique en milieu acide tamponné, dans les conditions opératoires indiquées par l'un de nous [2], nous avons également obtenu, comme produit de condensation, l'ester méthylène-*bis*-oxalacétique hydraté (I). Mais les résultats que nous a donnés l'examen approfondi de ses propriétés ne sont pas tous en accord avec ceux qu'avaient indiqués E. E. Blaise et H. Gault. Nous avons pu, en effet, isoler non pas deux, mais trois formes de l'ester méthylène-*bis*-oxalacétique : la forme monohydratée (I) et deux formes anhydres isomériques dont nous avons cherché à établir la structure.

Voici les différents points de cette étude que nous désirons mettre en évidence.

L'ester méthylène-*bis*-oxalacétique monohydraté obtenu par l'une ou l'autre de ces deux techniques et recristallisé, soit dans l'alcool dilué, soit dans l'acide acétique dilué, a comme point de fusion instantané F 115-116°, mais il commence à fondre lentement, en se déshydratant, à partir de 100°.

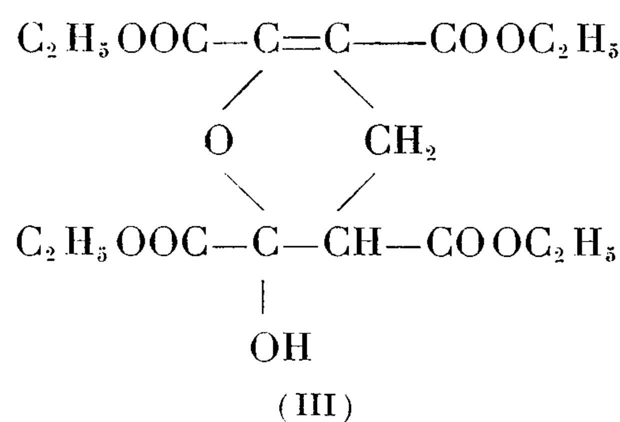
En solution hydroalcoolique, il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique, ni à froid ni à chaud, c'est-à-dire qu'il n'existe pas, dans ces conditions, à l'état d'énol libre, ce qui est conforme à la structure cyclique admise (I).

Cependant, avec d'autres réactifs, le cycle de l'ester hydraté peut s'ouvrir avec apparition de certaines réactions caractéristiques des esters β-cétoniques, en particulier décoloration de l'eau de brome, formation d'une mono- et d'une di-phénylhydrazone et, par hydrolyse et décarboxylation, dégradation en acide dicétopimélique. D'autre part, si on le chauffe *à sec, pendant quelques minutes*, à 100°, il donne, après refroidissement, une coloration rouge avec le perchlorure de fer, cette

dernière réaction devant être attribuée à l'ester anhydre (II), produit de la déshydratation.

L'ester hydraté, chauffé à 105-110° à l'étuve, pendant 2 h, ou à 98-100° sous vide en présence d'anhydride phosphorique, perd une molécule d'eau en donnant un liquide visqueux blanc, légèrement teinté de jaune. Par recristallisation dans le mélange éther + éther de pétrole suivant la technique indiquée par H. Gault ([3]), on obtient des cristaux blancs d'aspect cubique, de point de fusion F 83° et, par évaporation de la solution éthérée, un liquide visqueux jaune pâle.

Le *produit cristallisé* ne donne pas en solution hydroalcoolique, à froid, de coloration avec le chlorure ferrique. A chaud, il donne une coloration rouge intense. Il décolore l'eau de brome et donne la même diphénylhydrazone que le produit hydraté. Par recristallisation dans l'acide acétique dilué, on obtient l'ester hydraté (F 116°). Ces propriétés sont en accord avec la formule (III) représentative d'un hémi-acétal à cycle dihydropyrannique. Elle permet d'expliquer la facilité d'ouverture du cycle, par chauffage en solution alcoolique, avec passage à la forme (II) qui possède une fonction énol libre (coloration avec le chlorure ferrique).



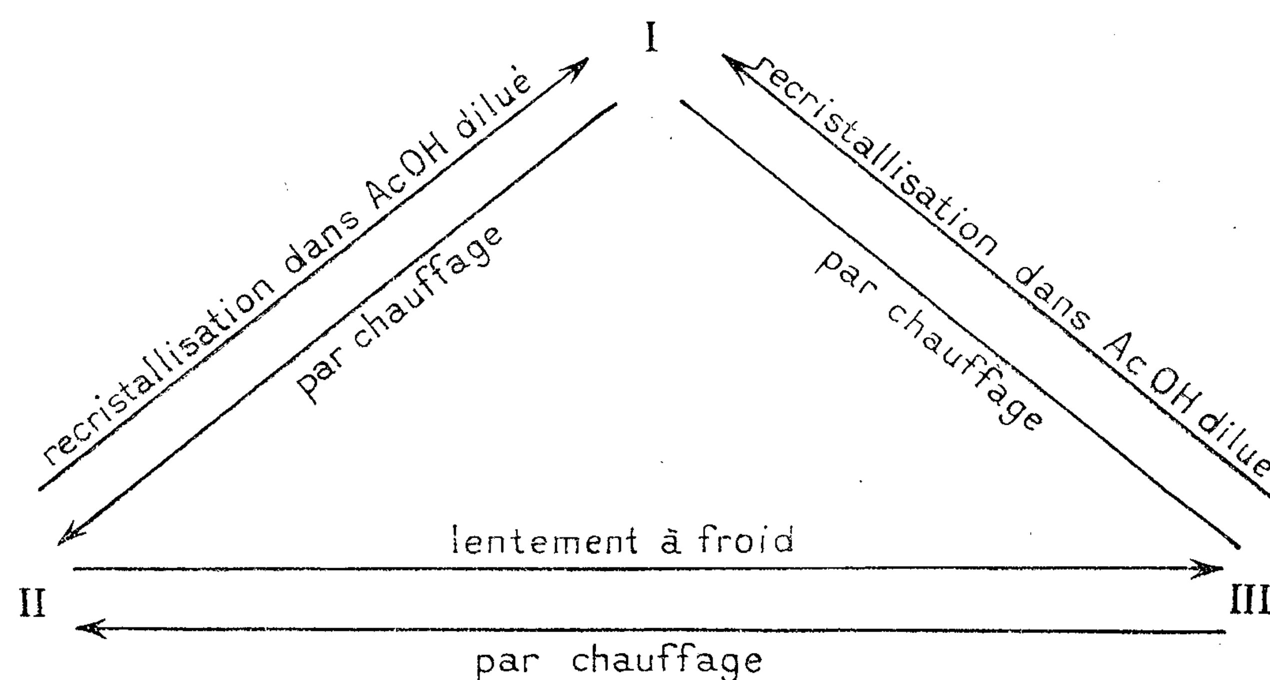
(III)

Le *liquide* obtenu par évaporation de la solution éthérée, donne, en solution alcoolique, une coloration rouge intense avec le perchlorure de fer, même à froid. Placé pendant quelques jours dans un dessiccateur, il commence à cristalliser et, après deux semaines, il est entièrement pris en masse. En solution alcoolique, le solide obtenu ne donne plus de coloration avec le perchlorure de fer, à froid, mais seulement à chaud. Les cristaux essorés sur plaque poreuse, et lavés avec une goutte d'alcool à froid, ont un point de fusion F 81-83°.

Nous avons attribué au produit liquide la formule (II). Cette structure correspond à la forme *plus stable à chaud*, de l'ester méthylène-*bis*-oxalacétique, forme qui, à la température ordinaire s'isomérise lentement pour donner, par cyclisation, l'ester III, forme *plus stable à froid.*

Par recristallisation de l'ester II dans l'acide acétique dilué,on régénère l'ester hydraté I.

Ces passages d'une forme à l'autre peuvent être schématisés de la façon suivante :



(*) Séance du 11 juin 1956.

(¹) *Comptes rendus*, **139**, 1904, p. 139.

(²) E. Elkik, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1188.

(³) *Thèse de Doctorat*, 1906, p. 35-36.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formules développées du calophyllolide, de l'inophyllolide et de l'acide calophyllique; synthèse du dihydro-inophyllolide et de l'acide dihydro-calophyllique*. Note de Mme **Judith Polonsky**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le calophyllolide, l'inophyllolide et l'acide calophyllique ont respectivement les formules brutes : $C_{26}H_{24}O_5$, $C_{25}H_{22}O_5$ et $C_{25}H_{24}O_6$ et les formules développées IV, V et VI. Ces formules sont confirmées par la *synthèse* du dihydro-inophyllolide et de l'acide dihydro-calophyllique.

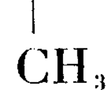
Les noix de *Calophyllum inophyllum* (famille de Clusiacées) fournissent une huile utilisée en médecine indigène pour soigner la lèpre (¹).

Trois substances cristallisées ont été isolées des noix de *Calophyllum inophyllum* provenant de Madagascar (²) : le *calophyllolide* (³), F 158-160°, $C_{25}H_{22}O_5 \pm CH_2$, lactone méthoxylée, l'*acide calophyllique* (³), F 210-215°, $C_{25}H_{24}O_6 \pm CH_2$, dépourvu de méthoxyle et l'*inophyllolide* (⁴), F 186-188°, $C_{25}H_{22}O_5$, lactone non méthoxylée. La saponification de l'inophyllolide conduit à l'acide calophyllique optiquement inactif que l'on peut relactoniser au moyen de l'anhydride acétique en inophyllolide (⁴).

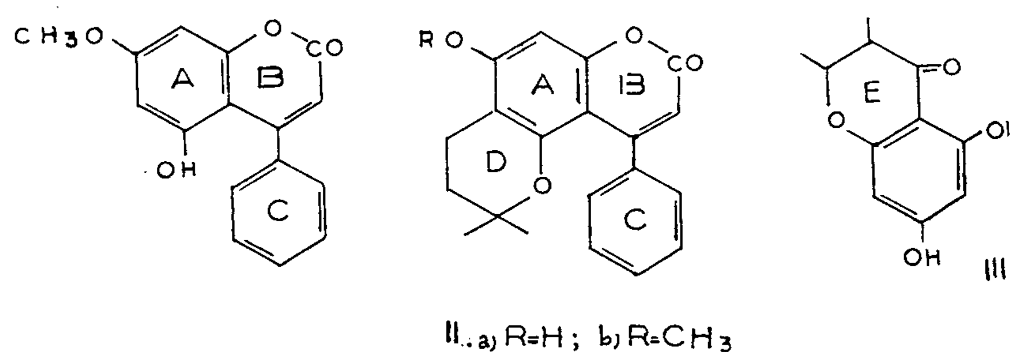
Dans la présente Note, qui fait suite aux communications (⁵), (⁶), (⁷), (⁸), nous présentons les formules complètes du calophyllolide (IV), de l'acide calophyllique (VI), de l'inophyllolide (V) et décrivons la *synthèse* de l'acide dihydro-calophyllique (IX) et du dihydro-inophyllolide (VIII).

Ce sont les résultats de la dégradation du calophyllolide d'une part, et la mise en évidence de sa relation structurale avec l'acide calophyllique et l'inophyllolide, d'autre part, qui nous ont permis d'élucider la structure de ces substances naturelles.

En effet, la dégradation alcaline du calophyllolide avait fourni l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acide propionique et la *phényl-4-hydroxy-5-méthoxy-7 coumarine* $C_{16}H_{12}O_4$ (I) (7). La dégradation acide du calophyllolide (IH + P) (8) nous avait permis d'isoler l'*acide tiglique* $CH_3—CH=C—COOH$, *la phényl-4*



(*diméthyl-2'.2' chromano*)-5.6 *hydroxy-7 coumarine*, $C_{20}H_{18}O_4$ (II *a*) et son éther méthylique $C_{21}H_{20}O_4$ (II *b*).

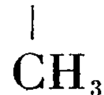


II. a) R=H ; b) R=CH3

Nous avons pu identifier une quatrième substance formée au cours de cette dégradation : la *diméthyl-2.3 dihydroxy-5.7 chromanone* (III), F 135-140°, $C_{11}H_{12}O_4$, trouvé %, C 63,71 H 6,03; calculé %, C 63,45 H 5,81 (λ_{max} ultraviolet 290 mμ, log ε = 4,25). En effet, l'étude chimique de ce composé et de ses dérivés et l'examen de leurs spectres ultraviolets et infrarouges conduisent à la formule (III). Cette structure a été confirmée par *synthèse* (condensation du chlorure de l'acide tiglique avec la phloroglucine en présence de Cl_3Al). Le composé synthétique présente les mêmes propriétés que le composé (III) isolé par dégradation du calophyllolide. L'identité a été confirmée par la préparation du diacétate et de l'éther monométhylique (identité complète des spectres ultraviolet et infrarouge).

L'obtention du composé (III) d'une part et de la méthoxy, hydroxy, phényl coumarine (I) d'autre part, montre que le groupement dont dérive l'acide tiglique se trouve en ortho par rapport au méthoxyle du calophyllolide.

Le cycle (E) du composé (III) s'est sans doute formé par cyclisation par IH d'une chaîne $CH_3—CH=C—CO—$ avec un OH se trouvant en ortho. La

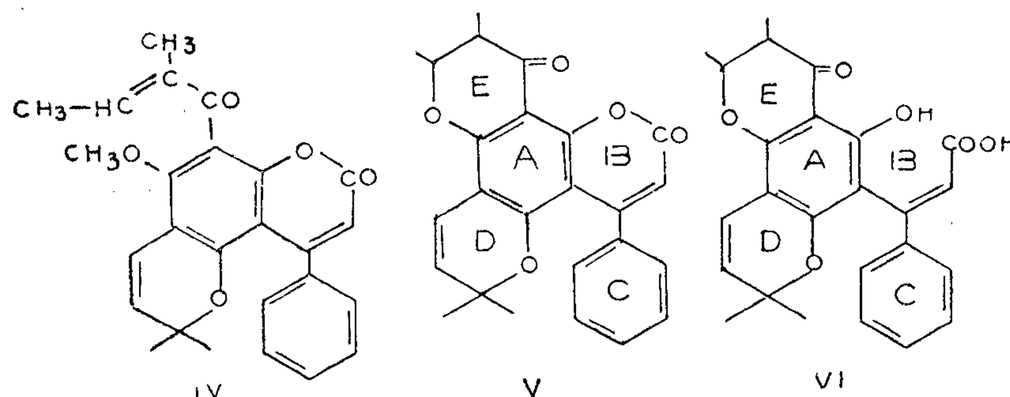


présence d'une telle chaîne explique la formation d'acétaldéhyde par ozonisation et elle a été démontrée par la détermination de C-alcoyle effectuée sur les dérivés hydrogénés du calophyllolide selon (9).

Quant au cycle (D) de la chromano, phényl, coumarine (II), il résulte de la réduction, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, d'un cycle de

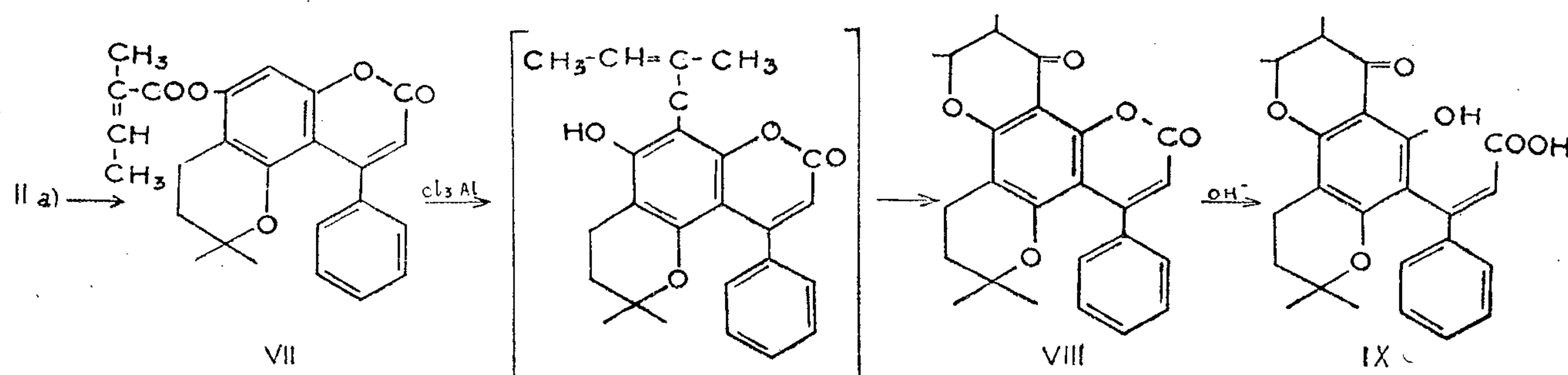
diméthyl-2.2 pyrane, cycle qui expliquerait la formation d'acétone par ozonisation. La stabilité du calophyllolide à la chaleur et en milieu acide exclut la présence dans sa molécule d'un reste γ.γ-diméthyl-allylique en ortho d'un OH.

Ces résultats conduisent, pour le calophyllolide, à la formule (IV).



Par ailleurs, nous avons pu rattacher le calophyllolide à l'acide calophyllique et à l'inophyllolide de la façon suivante : le calophyllolide fournit, par action de Cl_3Al dans le nitrobenzène, un acide exempt de méthoxyle, $C_{25}H_{24}O_6$, qui s'avère identique à l'acide calophyllique ([3]) (comparaison de point de fusion, spectres ultraviolet et infrarouge de l'acide et de son ester méthylique) que l'on peut relactoniser en inophyllolide ([4]). D'où la conclusion : le calophyllolide possède un atome de carbone de plus que l'acide calophyllique et l'inophyllolide; ce dernier possède, d'autre part, un cycle de plus que le calophyllolide (IV), cycle qui résulte de la cyclisation de la chaîne insaturée avec le OH formé par déméthylation au moyen de Cl_3Al; l'inophyllolide et l'acide calophyllique possèdent ainsi une double liaison de moins que le calophyllolide, ce qui est en bon accord avec les résultats de microhydrogénation ([4]), ([6]).

Ces résultats conduisent, pour l'inophyllolide et l'acide calophyllique, aux formules (V) *et* (VI). La stabilité de l'hydroxy-acide (VI) est à attribuer à une chélation du OH avec le CO en β.



L'hydrogénation partielle de l'inophyllolide fournit le dihydro-inophyllolide (VIII), F 212-215°, $C_{25}H_{24}O_5$, calculé %, C 74,24 H 5,98; trouvé %, C 73,94 H 6,10 (λ_{max} 228, 287 et 325 mμ; log ε = 4,53, 4,38 et 4,21); par saponification, il fournit l'acide dihydro-calophyllique (IX), F 217-220°, $C_{25}H_{26}O_6$.

L'exactitude des formules (IV), (V) et (VI) pour le calophyllolide, l'inophyllolide et l'acide calophyllique a été confirmée par *la synthèse du dihydro-inophyllolide et de l'acide dihydro-calophyllique* : la chromano-coumarine (II_a) que nous avions synthétisée antérieurement ([8]) à partir du composé (I) (quatre étapes) est traitée par le chlorure de l'acide tiglique. On obtient ainsi l'ester (VII), F 153-155°, $C_{25}H_{24}O_5$, calculé %, C 74,24 H 5,98; trouvé %, C 74,15 H 5,98. L'action du Cl_3Al sur l'ester (VII) (réaction de Fries) conduit au composé (VIII), F 213-215°, $C_{25}H_{24}O_5$, calculé %, C 74,24 H 5,98; trouvé %, C 74,13 H 6,20. Par saponification on obtient l'acide (IX), F 217-220°, $C_{25}H_{26}O_6$, calculé %, C 71,07 H 6,20; trouvé %, C 70,82 H 5,87. *Les composés* (VIII) *et* (IX) *sont identiques respectivement au dihydro-inophyllolide et à l'acide dihydro-calophyllique.* L'identité des produits naturels et synthétiques ressort de la comparaison de leurs points de fusion et des *spectres ultraviolet et infrarouge qui sont rigoureusement identiques.*

Nous publierons ultérieurement la description détaillée de ces recherches.

(1) C. Flandin et A. Basset, *Ann. Dermat. et Syphil.*, 6, 1946, p. 125.

(2) Nous venons d'apprendre l'isolement, par C. Mitra (*J. Sc. Ind. Research*, 1955, p. 481), à partir de l'huile de *Calophyllum inophyllum* provenant des Indes, d'un acide $C_{17}H_{20}O_3$, appelé *acide inophyllique*.

(3) A. Ormancey-Potier, A. Buzas et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 577.

(4) J. Polonsky et R. Toubiana, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2877.

(5) P. Dietrich, E. Lederer et J. Polonsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 546.

(6) J. Polonsky et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 924.

(7) J. Polonsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 541.

(8) J. Polonsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 914.

(9) C. F. Garber, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1336; H. Bickel, H. Schmid et P. Karrer, *ibid.*, 38, 1955, p. 649.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation des anthracènes mésoaminés. Effet de substituants dans l'autoxydation des arylamino-9 anthracènes.* Note (*) de

MM. **Jean Rigaudy** et **Georges Cauquis**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'autoxydation de l'anthranylamine est défavorisée par l'introduction d'un phényle sur l'azote et, à un degré moindre, par celle d'un phényle sur le carbone méso. De plus si le phényle à l'azote porte des substituants en para, ceux-ci ont un effet déterminant sur le phénomène.

Ainsi qu'il a été précédemment établi ([1]), l'action de l'oxygène à température ordinaire sur les solutions d'anthranylamines primaires, I, conduit à la formation d'hydroperoxydes d'anthrimines, II; en outre, avec l'anthranylamine elle-même (R = H), l'hydroperoxyde secondaire obtenu perd facilement une molécule d'eau en donnant l'anthraquinone monoimine, III.

Nous nous sommes proposés de compléter ces recherches par l'étude des

anthranylamines secondaires du type IV, avec $R = H$ ou C_6H_5, possédant divers substituants R′ en para sur l'aryle.

Pour préparer ces arylamino-9 anthracènes, trois modes de condensation des anilines $R'-C_6H_4-NH_2$ ont été mis en œuvre suivant la nature des substituants R′ : condensation sur l'anthrone ou la phénylanthrone selon R. Padova ([2]) pour $R' = H$, CH_3 et OCH_3, condensation sur le dibromo-9.10 dihydro-9.10 anthracène selon de Barry Barnett et ses collaborateurs ([3]), pour $R'=H$, OCH_3, NO_2 et CO_2CH_3, ou condensation sur les anthranylamines primaires, I ($R = H$ ou C_6H_5), pour $R' = N(CH_3)_2$, selon le procédé utilisé par E. Knoevenagel ([4]) en série naphtalénique. Enfin un certain nombre de ces amines ont été acétylées par action du cétène sur leur solution benzénique.

Les composés suivants ont été préparés :

	Arylamino-9 anthracènes IV.			Dérivés acétylés.	
R.	R′.	Formules.	F_{inst}.	Formules.	F_{inst}.
H	H	$C_{20}H_{15}N$	207-208° ([a])		
	CH_3	$C_{21}H_{17}N$	153° puis 163° ([b])		
	OCH_3	$C_{21}H_{17}ON$	163-164°	$C_{23}H_{19}O_2N$	255-256°
	$N(CH_3)_2$	$C_{22}H_{20}N_2$	179-180°	$C_{24}H_{22}ON_2$	277-278°
	NO_2	$C_{20}H_{14}O_2N_2$	180-181° ([c])		
	CO_2CH_3	$C_{22}H_{17}O_2N$	188-189°		
C_6H_5	H	$C_{26}H_{19}N$	225-226° ([d])	$C_{28}H_{21}ON$	292-293°
	CH_3	$C_{27}H_{21}N$	194-195°		
	OCH_3	$C_{27}H_{21}ON$	173-174°	$C_{29}H_{23}O_2N$	279-280°
	$N(CH_3)_2$	$C_{28}H_{24}N_2$	184-185°	$C_{30}H_{26}ON_2$	250-251°

([a]) 198° d'après ([2]); ([b]) 162° d'après ([3]); ([c]) 180° d'après ([3]); ([d]) 224° d'après ([5]).

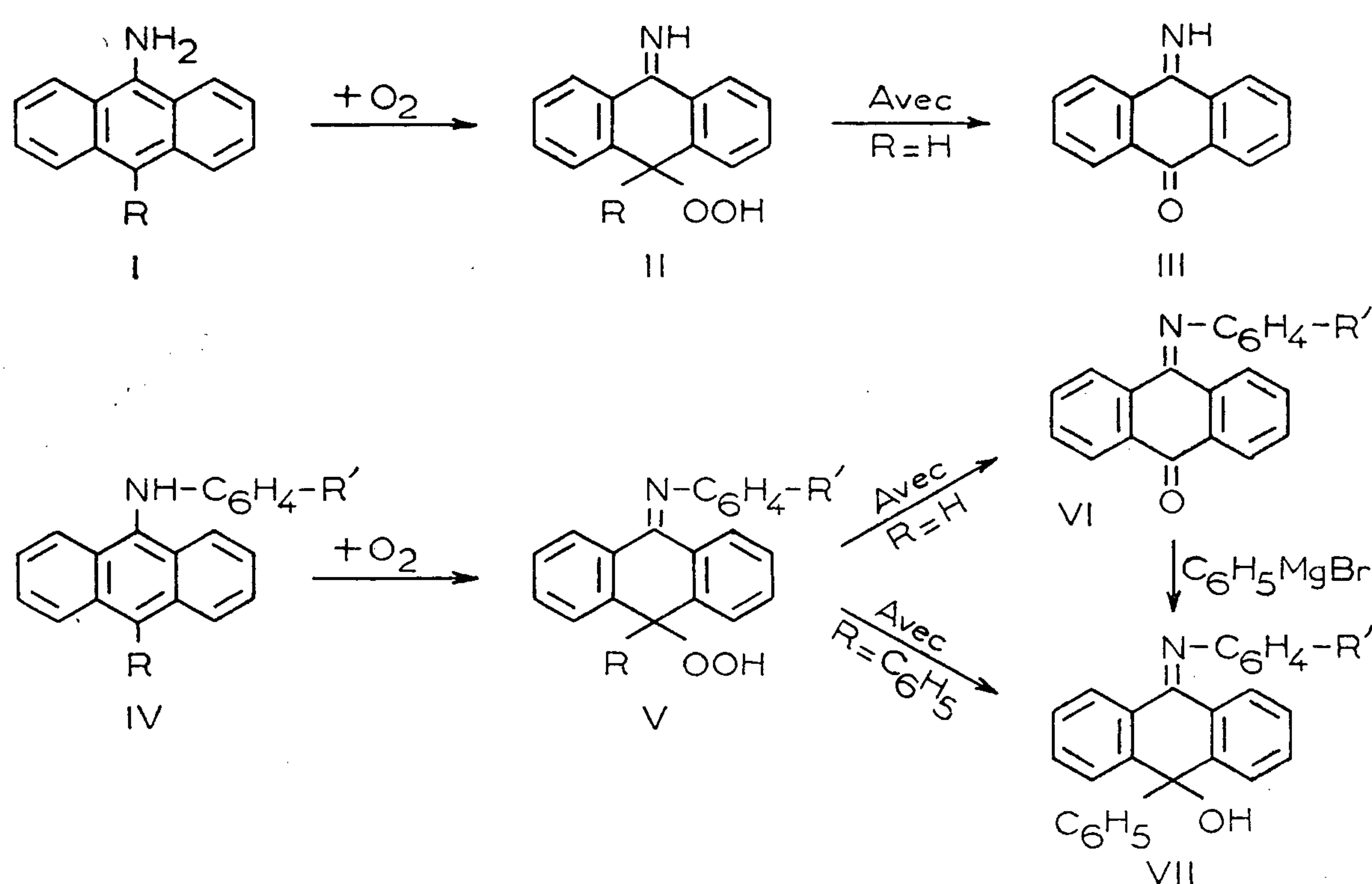
Si l'on compare ces anthranylamines secondaires aux anthranylamines primaires, on constate tout d'abord que l'introduction d'un phényle à l'azote s'accompagne d'une diminution considérable de l'autoxydabilité; c'est ainsi que le phénylamino-9 anthracène, IV ($R = R' = H$), ne s'autoxyde en phényl-anthraquinone imine, VI ($R' = H$), de manière décelable qu'à l'état brut.

On retrouve également dans la série des anthranylamines secondaires l'effet défavorisant du phényle introduit sur le sommet méso opposé à la fonction amine; mais alors que cet effet se traduisait chez les anthranylamines primaires par une diminution de l'autoxydabilité, ici, c'est la disparition totale que l'on observe : le phénylamino-9 phényl-10 anthracène, IV ($R = C_6H_5$, $R' = H$), ne s'autoxyde pas dans nos conditions opératoires.

De plus nous avons constaté que l'introduction de substituants R′ en para sur l'aryle exerce un effet déterminant sur la facilité d'autoxydation dans les deux séries envisagées.

Dans la série des anthranylamines, IV ($R = H$), la présence de groupements accepteurs d'électrons, $R' = CO_2CH_3$ ou NO_2, inhibe toute autoxydation

tandis que celle de groupements donneurs l'accélère. Si cette accélération reste très faible avec $R' = CH_3$, elle est beaucoup plus nette avec $R' = OCH_3$ ou $N(CH_3)_2$. L'obtention à l'état pur de l'amine *p*-diméthylaminée devient



même délicate. Par analogie avec le comportement des amines primaires, on peut penser qu'il se forme transitoirement des hydroperoxydes secondaires, $V(R = H)$. En fait, nous n'avons obtenu que leurs produits de déshydratation, les quinones imines VI : $(R' = CH_3)$, $C_{21}H_{15}ON$, F_{inst} 164-165° [165° d'après ([6])]; $(R' = OCH_3)$, $C_{21}H_{15}O_2N$, F_{inst} 144-145°; $[R' = N(CH_3)_2]$, $C_{28}H_{18}ON_2$, F_{inst} 137-138° [138° d'après ([7]), 238° d'après ([8])].

De même dans la série des phénylanthranylamines, $IV(R = C_6H_5)$, l'autoxydabilité est rétablie par les groupes R' donneurs d'électrons; elle reste cependant plus faible que dans la série des anthranylamines. L'influence du méthyle est trop légère pour que l'on puisse isoler des produits d'oxydation définis. Par contre, l'amine *p*-méthoxylée fournit avec un bon rendement un hydroperoxyde, $V(R = C_6H_5, R' = OCH_3)$, $C_{27}H_{21}O_3N$, déc. inst. 198-200°, qui du fait de sa fonction peroxydique tertiaire est assez stable pour être isolé et analysé. La présence du groupement tertiaire $R' = N(CH_3)_2$ tout en accélérant l'autoxydation complique singulièrement le phénomène; on isole avec difficulté à partir de l'amine correspondante un composé peroxydique instable (déc. inst. 200-205°) qui ne nous a fourni jusqu'à présent que des résultats analytiques approchés.

Par réduction au sulfite l'hydroperoxyde $V(R = C_6H_5, R' = OCH_3)$ conduit au carbinol $VII(R' = OCH_3)$, $C_{27}H_{21}O_2N$, F_{inst} 183-184°, que l'on obtient également par phénylation de la quinone imine $VI(R' = OCH_3)$,

résultant de l'autoxydation de l'anthranylamine secondaire IV ($R = H$, $R' = OCH_3$). Ce passage d'une série à l'autre constitue un moyen de démontrer la structure de l'hydroperoxyde. Nous n'avons pas manqué de l'utiliser en série diméthylaminée où nous avons vérifié que la réduction du produit peroxydique obtenu fournit le même carbinol, VII[$R' = N(CH_3)_2$], $C_{28}H_{24}ON_2$, F_{inst} 202-203°, que la phénylation de la quinone imine VI[$R' = N(CH_3)_2$]. De plus, le produit peroxydique s'hydrolyse en milieu acide en donnant l'hydroperoxyde de phénylhydroxyanthrone. L'ensemble de ces réactions laisse supposer qu'il s'agit bien de l'hydroperoxyde V[$R = C_6H_5$, $R' = N(CH_3)_2$], $C_{28}H_{24}O_2N_2$.

Cette influence des substituants R′, favorisante s'ils sont donneurs d'électrons, inhibitrice s'ils sont accepteurs, n'est pas sans analogie avec les observations faites précédemment chez des composés aminés d'un genre tout différent, les indoles disubstitués-2.3 (9).

Ainsi qu'on l'a déjà remarqué, une influence analogue se manifeste dans la dissociation des tétraarylhydrazines en diarylazotes. On peut penser que la première étape de l'autoxydation des anthranylamines est une coupure homolytique de la liaison N-H aboutissant également à un radical à l'azote. Dans les deux cas, l'effet des substituants serait de stabiliser plus ou moins le radical, provoquant ainsi sa formation plus ou moins facile.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) J. RIGAUDY et G. IZORET, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 824.

(2) *Ann. Chim.*, 19, 1910, p. 418.

(3) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 44, 1925, p. 217; *voir* aussi : *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 901.

(4) *J. prakt. Chem.*, [2], 89, 1914, p. 1.

(5) P. L. JULIAN, W. COLE et R. SCHROEDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2368.

(6) H. LIEBERMANN, *Ann.*, 513, 1934, p. 173.

(7) F. KAUFLER et W. SUCHANNEK, *Ber.*, 40, 1907, p. 525.

(8) E. BERGMANN et J. HERVEY, *Ber.*, 62, 1929, p. 911.

(9) B. WITKOP et J. B. PATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3855; R. J. S. BEER, T. BROADHURST et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4946; *voir* aussi K. H. PAUSACKER, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3478.

MINÉRALOGIE. — *Synthèse de la berthiérine zincifère.*

Note de M. **JACQUES ESQUEVIN**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La synthèse d'une montmorillonite zincifère a pu être réalisée en faisant tomber lentement, dans un ballon contenant une solution saline de chlorure de sodium maintenue à l'ébullition et à pH 9, des solutions diluées de silicate et d'aluminate de soude d'une part, d'acétate de zinc et de chlorure de magnésium d'autre part (1). Toutefois la montmorillonite ainsi formée

était plutôt du type stévensite car le remplacement des atomes de silicium par des atomes d'aluminium était assez faible. La sauconite naturelle, au contraire, est du type saponite, le remplacement des silicium par des aluminium pouvant aller jusqu'au quart des silicium, d'après J. S. Ross ([2]).

Dans le but d'augmenter la proportion d'alumine dans la montmorillonite de synthèse et de préciser les conditions de fixation de l'alumine, une série d'essais a été effectuée en faisant varier simultanément le pH du milieu de synthèse et le rapport Al/Si de la solution d'anions qui s'écoule dans le ballon. Dans tous ces essais le rapport Zn/Mg a été maintenu égal à 3 et le rapport cations/Si égal à 4.

Dans ces conditions, entre pH 6,5 et pH 10, il peut se former deux produits phylliteux différents, soit seuls, soit en mélange. Lorsque le rapport Al/Si de la solution nourricière d'anions est faible, c'est la montmorillonite qui se forme dans toute la gamme de pH envisagée. Lorsque la proportion d'alumine dans la solution d'anions croît, une phyllite à 7 Å apparaît d'abord en mélange avec la montmorillonite, puis seule quand la proportion d'alumine est plus forte.

Mais la formation de cette phyllite à 7 Å que nous identifierons à une berthiérine n'est pas subordonnée seulement à la proportion d'alumine fournie au milieu de synthèse mais aussi au pH de ce milieu. A pH 9, la berthiérine n'a jamais été obtenue pure. Si elle commence à apparaître dès que le rapport Al/Si des solutions est égal à 1, elle ne constitue encore que 50 % du mélange avec la montmorillonite lorsque ce rapport est égal à 2,5. Au contraire à pH 7 la berthiérine se forme seule dès que le rapport Al/Si est égal à 1 et pour des valeurs plus grandes de ce rapport. Pour les valeurs inférieures à 1, la phyllite à 7 Å apparaît encore mais mélangée à des proportions de montmorillonite d'autant plus grandes que la quantité d'alumine apportée est plus faible. A la limite, lorsque l'apport d'alumine est nul, il est vraisemblable que l'on a affaire à une antigorite.

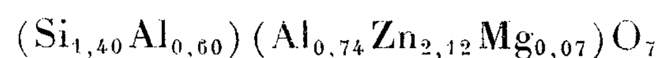
Enfin il faut signaler que dans la zone où l'on obtient le mélange de montmorillonite et de berthiérine la formation de la berthiérine est plus importante durant les premiers jours. C'est ainsi que dans les essais qui donneront finalement un mélange de 70 à 80 % de berthiérine avec 20 à 30 % de montmorillonite, il y aura durant les quatre ou cinq premiers jours uniquement formation de berthiérine; tandis que dans les essais qui donnent durant les premiers jours 20 à 30 % de berthiérine contre 70 à 80 % de montmorillonite, il se formera par la suite uniquement de la montmorillonite. Il semble que la formation de la montmorillonite mette un certain temps à s'amorcer.

Deux des berthiérines obtenues pures sans mélange avec de la montmorillonite ont été étudiées. Elles donnent un diagramme de rayons X

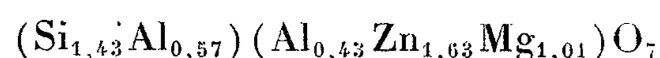
normal pour une berthiérine avec une raie 020 assez peu intense. Après chauffage du minéral à 300° le diagramme n'est pas modifié. A 450° le minéral est détruit.

Les courbes de perte de poids confirment l'identification à des berthiérines. Le départ d'eau hygroscopique est faible, de 3,5 %. La destruction de la couche octaédrique commence à 250° et se poursuit jusqu'à 600° avec une perte de poids de 10 %.

Enfin les analyses chimiques des minéraux calcinés permettent de calculer les formules structurales suivantes :


$$(Si_{1,40}Al_{0,60})(Al_{0,74}Zn_{2,12}Mg_{0,07})O_7$$

pour la berthiérine formée à pH 7 avec une solution d'anions caractérisée par le rapport Al/Si = 5/4;


$$(Si_{1,43}Al_{0,57})(Al_{0,43}Zn_{1,63}Mg_{1,01})O_7$$

pour la berthiérine formée à pH 8 avec le rapport Al/Si = 3/2.

Les couches tétraédriques de ces deux berthiérines sont identiques avec un déficit de charge de l'ordre de 60. Ce déficit est compensé par un excès de charge du même ordre en couche octaédrique, mais la composition de couche n'est pas la même dans les deux cas. En effet, la teneur en alumine est plus grande à pH 7 qu'à pH 8, tandis que la quantité de magnésium fixée qui est pratiquement nulle à pH 7 s'élève à 1,01 ion à pH 8. Nous retrouvons ainsi un fait déjà signalé lors de la synthèse des phyllites ferrifères où l'abaissement du pH réduisait la quantité de magnésium entrant dans la composition du minéral ([3]).

Il a donc été possible de préparer avec le zinc une phyllite à 7 Å du type berthiérine dans une gamme de pH assez large et avec la technique qui jusqu'à présent ne nous avait permis d'obtenir que des phyllites à 10 Å. Ce résultat est intéressant car on estimait que pour effectuer la synthèse d'une phyllite à 7 Å il était nécessaire d'avoir dans le milieu de synthèse un excès de cations et un pH relativement bas. Il faut toutefois remarquer que dans ce cas il n'y avait que deux constituants et la présence d'aluminate change complètement les données du problème.

Enfin il convient de rappeler qu'aucune phyllite zincifère naturelle à 7 Å n'a encore été décrite. La sauconite, montmorillonite du type saponite, est la seule argile contenant du zinc qui soit actuellement connue. Mais étant données les conditions dans lesquelles la berthiérine a été obtenue, il est vraisemblable qu'elle pourra être identifiée dans les zones alumineuses des gîtes zincifères.

([1]) J. ESQUEVIN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1485.
([2]) *Amer. Min.*, 31, 1946, p. 411.
([3]) S. CAILLÈRE, S. HENIN et J. ESQUEVIN, *B. Soc. Fr. Min. Crist.*, 78, 1955, p. 227.

GÉOLOGIE. — *Structure de la région des Palanges (Aveyron) et du bord septentrional du Rouergue cristallin. Rapports de la tectonique et de la migmatisation.* Note de M. **Pierre Collomb**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif de roches intrusives acides dont dérivent les orthogneiss des Palanges est prolongé vers l'Est par un sill de même nature. Les déformations de ce sill et de la série cristallophyllienne encaissante dessinent un *synclinorium de Laissac*, bordant au Nord l'anticlinal du Rouergue. Le massif d'orthogneiss, noyau rigide local, a provoqué des fractures cicatrisées par une *migmatisation concomitante*.

La série métamorphique des Palanges. — La région des Palanges forme, à l'Est de Rodez et au Nord du massif du Lévezou, le rebord du Rouergue cristallin, dominant les causses du Détroit de Rodez. Vers le Sud (*voir* carte, *fig.* 1), s'étendent des migmatites à faciès « embréchite », plus ou moins œillées, en continuité avec celles du massif de Rodez. La série des ectinites qui affleure au Nord est marquée par la présence du massif d'*orthogneiss des Palanges*. Cette roche de couleur rose, compacte et finement œillée, a été décrite par M. Roques [1], sous le nom de « leptynite de la Forêt de Palanges », comme dérivant du métamorphisme d'un microgranite; cette interprétation paraît pouvoir s'appliquer à la plus grande partie du massif, surtout vers sa périphérie; toutefois des zones importantes, en particulier celle de Reilhac (2 km à l'Ouest de la Bouldoire), sont constituées par une roche granoblastique peu orientée, à grain moyen, qui ne mérite plus le nom de leyptynite : elle contient de la hornblende et un peu d'allanite associées à la biotite, et dérive vraisemblablement d'un granite. Le passage entre ces deux faciès de l'orthogneiss paraît se faire en continuité.

Au Sud et à l'Ouest de ce petit massif, les ectinites normales sont constituées par des *gneiss fins* [2] à quartz, oligoclase, muscovite et biotite, dans lesquels sont interstratifiées des lentilles de *micaschistes* francs à deux micas et d'*amphibolite.* On y rencontre encore, au Sud de Laissac, trois bandes à peu près parallèles d'une roche en tout point semblable aux orthogneiss décrits ci-dessus et pour laquelle nous admettrons donc la même origine.

Le synclinorium de Laissac. — La bonne concordance de ces bandes avec la stratification indiquée par les micaschistes et les amphibolites conduit à considérer qu'elles représentent un sill, actuellement plissé et écaillé (*voir* coupe *fig.* 2). La position anticlinale de la bande médiane est indiquée par son ennoyage, dû à un abaissement d'axe vers l'Ouest, le long de la rive gauche du ruisseau de Laissac. La pincée synclinale des gneiss fins au Sud de cette bande se poursuit vers l'Ouest, entre les migmatites et le massif d'orthogneiss, par le *synclinal du Laval,* souligné par un effon-

drement d'âge tertiaire. La bande méridionale se trouve adossée aux migmatites, toujours en concordance.

L'ensemble plissé que nous venons de définir est donc en position synclinale par rapport aux migmatites du massif de Rodez. La schistosité qui

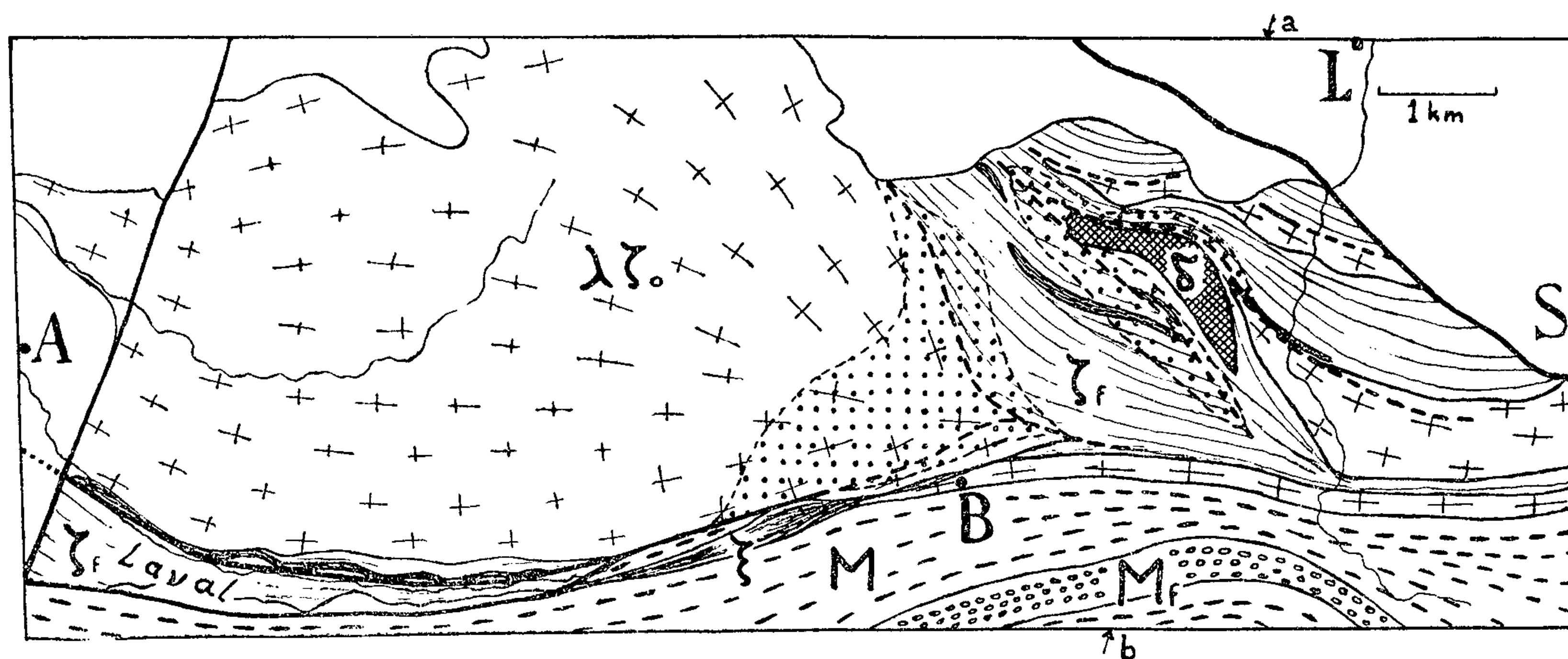


Fig. 1. — Carte géologique schématique des Palanges.
A, Agen d'Aveyron; B, la Bouldoire; L, Laissac; S, Séverac l'Église.
En blanc : terrains non métamorphiques.

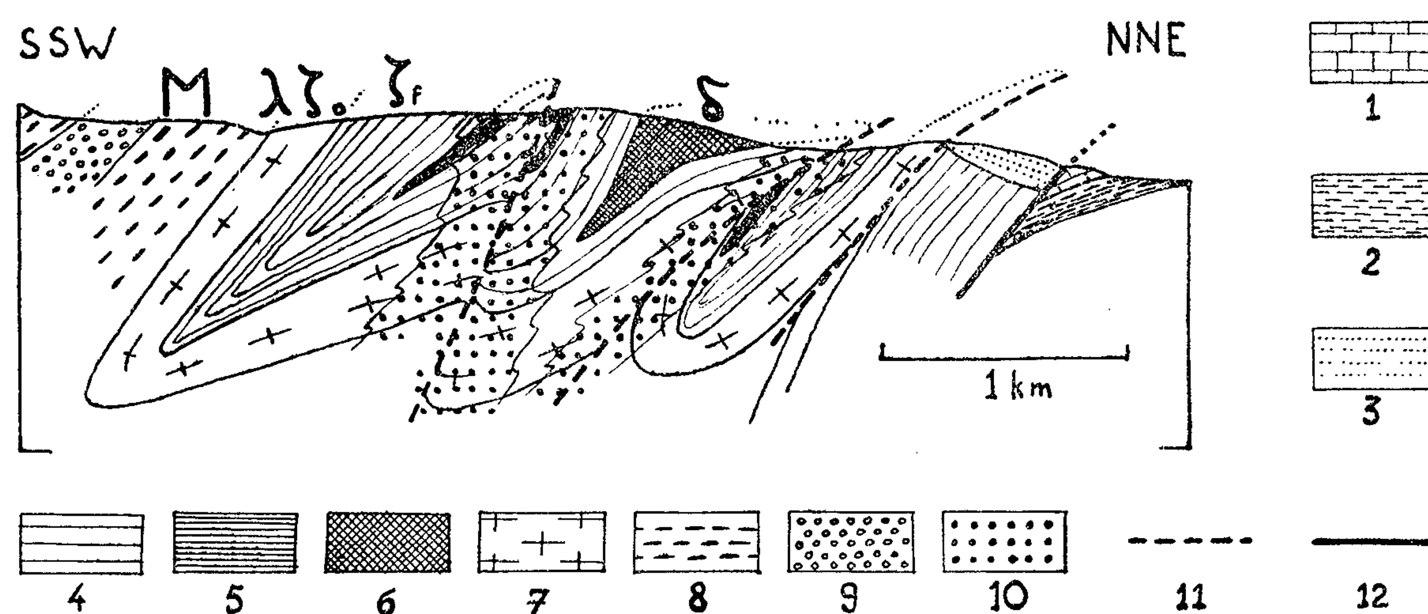


Fig. 2. — Coupe interprétative suivant *ab*.
1, calcaires bajociens; 2, marnes du Lias; 3, Stéphano-autunien.

Fig. 1 et 2. — 4, gneiss fins, ζ_F; 5, micaschistes, ξ; 6, amphibolites, δ; 7, orthogneiss, $\lambda\zeta_0$; 8 (M) et 9 (M_F), embréchites; 10, zones d'imprégnation liées aux fractures anciennes; 11, fractures anciennes; 12, failles récentes.

affecte la totalité des formations, migmatites comprises, a pratiquement toujours son pendage dans le secteur Sud-Sud-Est-Sud-Ouest; il est logique de penser que ceci nous indique l'orientation des plans axiaux des plis; *ces plis sont donc déversés* en moyenne *vers le Nord-Nord-Est.*

Cette aire synclinale est actuellement tranchée au Nord par la faille bordière des Palanges, mais il est vraisemblable qu'elle devait s'étendre sous le Détroit de Rodez. Je propose de la désigner sous le nom de synclinorium de Laissac.

Le massif d'orthogneiss de la forêt des Palanges s'est comporté comme un noyau rigide qui n'a pu être plissé, et reste maintenant en position anticlinale dans le synclinorium; les plis ont tendance à le contourner. Le flanc Nord du synclinal du Laval montre que sa couverture est constituée par les ectinites, à peu près concordantes avec la surface de contact. Au Nord de la Bouldoire, les gneiss fins au contact de l'orthogneiss sont envahis de microcline à croissance pœcilitique et prennent l'aspect de migmatites; l'étude microscopique montre que cette imprégnation est postérieure à un écrasement de la roche et que les micas et le quartz ont recristallisé; l'orthogneiss voisin a lui-même subi une transformation analogue. Il semble que la migmatisation ait progressé localement vers le haut de la série à la faveur d'une zone broyée produite au cours du plissement en raison des propriétés mécaniques différentes de l'orthogneiss et de sa couverture. Vers le Nord-Est on retrouve une double zone de migmatites analogues, dont la branche Nord paraît correspondre à un écaillage de la charnière anticlinale du sill.

Conclusions. — La région des Palanges nous apparaît donc comme affectée de plis serrés déversés vers le Nord-Nord-Est. Les processus de migmatisation étaient actifs en profondeur au moment de la déformation, provoquant l'imprégnation et la cicatrisation de zones broyées dans les couches plus superficielles. Ce plissement appartient donc à la *phase ruthène* (²), et sa direction moyenne concorde avec celle (N 75° W) de la linéation développée au cours de cette phase, que j'ai définie en 1954.

Cette région appartient au flanc Sud du synclinorium de Laissac, dont on peut encore trouver le prolongement dans la gorge de l'Aveyron, entre Moyrazès et Belcastel. Ce synclinorium, actuellement effondré sous le Détroit de Rodez, bordait au Nord l'aire anticlinale du Rouergue.

Les fractures récentes ont suivi de très près les directions tectoniques anciennes, accentuant les traits architecturaux du pays. La lèvre Sud de ces failles est presque toujours chevauchante (³).

(¹) *Mém. Expl. Carte géol. France*, 1941.

(²) *Voir* P. COLLOMB, *Bull. Soc. géol. France*, (6), 4, 1954, p. 715-728.

(³) Phénomène déjà noté par Y. BOISSE DE BLACK, *Bull. Serv. Carte géol. France*, 36, n° 188, 1933.

GÉOLOGIE. — *Sur le rôle des concrétions pédogénétiques dans la genèse de certaines roches sédimentaires et métamorphiques. Nouvelles données pour l'extension de la théorie bio-rhexistasique.* Note (*) de M. **Henri Erhart**, présentée par M. René Perrin.

J'ai montré dans des travaux antérieurs que dans des régions climatiques du globe qui sont caractérisées par une saison sèche très prononcée, et où une végétation forestière ou arbustive pousse sur des sols qui comportent une nappe phréatique pas trop éloignée de la surface, l'activité des végétaux, agissant comme des pompes aspirantes, conduit à la formation de nodules et de poupées auxquels j'ai donné le nom de concrétions pédogénétiques [1]. Ces concrétions peuvent être de nature très diverse. Suivant la nature des substances qui se trouvent dissoutes dans l'eau, elles sont calcaires, calcaro-magnésiennes, calcarosiliceuses ou même purement siliceuses, ferrugineuses, alumineuses ou manganiques. Leur taille est extrêmement variable, elle dépend de la nature et de l'ancienneté de la végétation, ainsi que de la richesse de la nappe phréatique en substances chimiques dissoutes dans l'eau, ou se trouvant à l'état de micelles colloïdales. S'il existe exceptionnellement des concrétions qui peuvent atteindre 50 cm de diamètre ou plus, les tailles les plus généralement observées varient entre celle d'une tête humaine, d'un poing, d'un œuf de poule ou de pigeon, d'une noisette ou d'un grain de pois. Leur forme extérieure est généralement cylindrique pour les petites concrétions; elle devient irrégulière et d'aspect bizarre dans les grandes.

Il importe d'attirer l'attention sur le fait que nous trouvons actuellement ce genre de concrétions surtout dans les plaines des bassins fermés, privés d'écoulement vers la mer (par exemple le bassin du Tchad). Dans de telles conditions, les substances dissoutes au cours des processus de la pédogenèse qui se déroulent dans le bassin d'alimentation, se concentrent nécessairement dans les alluvions des plaines et peuvent se fixer à la base des racines absorbantes des végétaux. Mais la genèse de concrétions peut également être observée dans les formations d'estuaire ou dans certaines plaines littorales, où l'évacuation des eaux fluviales est retardée pour une cause ou une autre.

La production de concrétions pédogénétiques est, à n'en pas douter, un phénomène qui a dû se dérouler avec une ampleur considérable au cours des différentes périodes géologiques, et dans certaines régions du globe qui présentaient alors des conditions climatiques et phytogéographiques analogues à celles dans lesquelles nous voyons ces concrétions se former actuellement. Il est donc nécessaire de se préoccuper du rôle que

ces matériaux ont pu jouer dans la genèse des roches sédimentaires et métamorphiques. Ce rôle ne devient bien compréhensible qu'en s'inspirant des conceptions que j'ai développées dans ma théorie de la bio-rhexistasie, exposée dans ma dernière Note (2), ainsi que dans un Ouvrage qui lui a fait suite (3). La présente Communication constitue donc un nouveau complément à cette théorie, susceptible d'éclairer la genèse et les particularités de beaucoup de sédiments à nodules.

En effet, après le phénomène de la rhexistasie qui comporte la disparition de la végétation et l'érosion des sols, les concrétions pédogénétiques arriveront, tôt ou tard, à la mer et s'incorporeront dans les sédiments, sous forme de nodules ayant plus ou moins perdu leur forme initiale au cours du transport. Déjà au moment de la constitution du sédiment, elles peuvent se mélanger à d'autres nodules qui ont une origine très différente, tels que fragments roulés de roches ordinaires ou fossiles épigénisés. Au cours des temps qui s'écouleront après le dépôt du sédiment, de nouveaux matériaux noduleux peuvent naître par diagenèse ou par processus métamorphique. Il importe essentiellement de ne pas confondre ces différents types de nodules avec les concrétions d'origine pédogénétique dont nous parlons, car seules les dernières pourront se prêter à une évocation des conditions paléoclimatiques et paléobiologiques qui ont régné sur les continents à une époque donnée.

Parmi les matériaux sédimentaires pour lesquels une étude discriminatoire de l'origine des nodules sera particulièrement instructive, on peut citer les nodules calcaires et siliceux de tout âge, les septaria, les nodules phosphatés ou charbonneux, les nodules des formations houillères et en particulier les clayats si caractéristiques des murs des veines de houille, etc. Dans les terrains métamorphiques, les silexites, lydiennes, schistes et cipolins à nodules calcaires et calcaromagnésiens devront être examinés avec attention, car il ne paraît plus douteux aujourd'hui que les concrétions pédogénétiques ont déjà joué un rôle important lors de la constitution des sédiments très anciens.

Je rappelle à ce sujet que la théorie bio-rhexistatique avait conclu à l'existence indispensable d'une flore évoluée remontant jusqu'aux temps précambriens. En effet, sans une telle végétation il s'avère impossible d'expliquer les formations de bauxite, de minerais de fer, ainsi que les dépôts charbonneux qu'on connaît dans ces terrains. Or, ainsi que je l'ai signalé récemment (4), les dernières découvertes paléontologiques et palynologiques ont confirmé entièrement cette façon de voir, en apportant la preuve de l'existence de Lycopodiales jusqu'au Cambrien inférieur, et de Bryophytes jusqu'au Précambrien. Il n'y a aucune objection qui puisse s'opposer à considérer qu'une végétation de cryptogames vasculaires aussi évolués que les Lycopodiales ait pu engendrer des concrétions pédo-

génétiques, lorsqu'elle se trouvait dans les plaines humides et sous un climat aérien suffisamment sec pour provoquer un mouvement ascendant des solutions du sol. En fait, on trouve dans beaucoup de terrains anciens, s'étageant entre le Dévonien et le Précambrien, des nodules dont l'origine pédogénétique paraît la seule plausible.

Ainsi, dans tous les terrains où les fossiles végétaux sont absents ou ont été détruits par métamorphisme, les concrétions pédogénétiques apportent une nouvelle preuve de l'activité végétale continentale au cours du passé géologique. Cette preuve s'ajoute à celle déjà invoquée que représentent certains gisements de fer et de bauxites. Alors que ces derniers témoignent d'une rhexistasie qui a suivi une longue période de biostasie tropicale humide, les concrétions pédogénétiques représentent, par contre, les preuves d'une rhexistasie ayant succédé à une biostasie caractérisée par un climat à saisons alternantes. Les uns et les autres de ces témoins minéraux, nous autorisent aujourd'hui à étendre l'application de la théorie bio-rhexistasique jusqu'au Précambrien, en parfait accord avec les dernières découvertes paléontologiques et palynologiques.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) H. Erhart, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 455.

(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1218.

(3) *La Genèse des Sols en tant que Phénomène Géologique*, Masson et Cie, Paris, 1956.

(4) *Soc. Géol. de France*, 14 mai 1956.

PÉDOLOGIE. — *Anomalies d'adsorption de cations organiques polyvalents par les minéraux argileux*. Note de MM. **Robert Morel** et **Stéphane Henin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude de l'adsorption par différentes argiles de divers cations tels que NH_4^+, $[CH_3NH_3]^+$, $[Co(NH_3)^6]^{+++}$ a permis à l'un de nous de montrer que ces ions, pour une concentration suffisante, étaient susceptibles d'être fixés en quantités équivalentes à la capacité d'échange de bases; il n'y a donc pas de phénomène d'empêchement stérique. Par ailleurs, un cation trivalent comme l'ion cobaltihexamine sature trois charges négatives malgré l'espacement variable de celles-ci sur le minéral argileux.

Pour étendre ce résultat, nous avons utilisé des cations organiques de dimensions de plus en plus grandes : l'hexaméthylènediamine, la dodécylpropylènediamine et une polyvinylamine; nous avons tenu compte, pour exprimer le phénomène d'échange, du nombre d'équivalents NH_2 apportés dans la solution par chacun des corps étudiés. Le matériel adsorbant était constitué par diverses argiles : une kaolinite, une montmorillonite, une

sépiolite, ainsi qu'une argile extraite d'un sol de limon, constitué d'un mélange interstratifié d'illite et de vermiculite.

Avec l'argile de sol, l'hexaméthylènediamine donne lieu à un échange normal, la quantité de calcium désorbé étant sensiblement équivalente à la quantité d'amine fixée. Par contre, le caractère de l'échange est très différent avec la dodécylpropylènediamine : appliqué en quantité un peu supérieure à la capacité d'échange de cations, environ 60 % du corps est retenu, mais une quantité de calcium nettement inférieure se trouve désorbée. Si l'on double la quantité d'amine au contact avec l'argile, on augmente notablement la quantité fixée qui passe de 48 à 63 méquiv pour 100 g. Par contre, la quantité de calcium désorbée reste la même, un peu inférieure à la quantité de cet élément retenu par l'argile. Même en tenant compte d'une petite quantité d'ions H^+ passant en solution après contact avec l'amine, la quantité d'éléments adsorbés excède de 23 méquiv la quantité désorbée. Toutefois, les particules d'argile ne se chargent pas, car une quantité très sensiblement équivalente d'ions Cl^- est soustraite de la phase liquide. Il en résulte que le corps organique est fixé seulement par une partie de ses fonctions basiques, les autres restant liées à l'anion qui accompagnait le cation en solution; une autre possibilité est que la substance organique soit partiellement fixée à l'état moléculaire.

Ce phénomène est encore plus marqué avec la polyvinylamine puisque sur 155 méquiv mis en contact avec l'argile, 142 sont retenus, la capacité d'échange du minéral étant de l'ordre de 40 méquiv. Ici encore, la quantité de calcium désorbée est nettement inférieure à la quantité de calcium échangeable.

Des résultats du même ordre ont été obtenus avec la kaolinite, la montmorillonite et la sépiolite; toutefois, avec ces argiles, la quantité de calcium désorbée est de l'ordre de la capacité d'échange de bases.

Dans le cas de la montmorillonite, il a été possible de mesurer l'équidistance séparant les feuillets du minéral. Avec l'argile calcique, l'équidistance déterminée sur le minéral séché à l'air à 105° C est de 15,4 Å; elle est également de 15,4 Å pour l'argile ayant fixé la polyvinylamine, ce qui montre que les longues chaînes constituant ce corps sont étalées entre les feuillets du minéral. Par contre, en chauffant à des températures croissantes ces argiles traitées, l'équidistance du produit calcique est inférieure à celle du minéral ayant adsorbé l'amine, ce qui montre que la substance organique logée entre les feuillets s'oppose au rapprochement de ceux-ci; il a fallu porter les argiles traitées à une température de l'ordre de 600 à 700° C pour retrouver dans les deux cas la même équidistance de 9,4 Å; la couleur de l'argile ayant fixé l'amine montre d'ailleurs que le corps organique est complètement détruit à cette température.

Ainsi, il apparaît que pour les minéraux étudiés, l'échange reste toujours possible quelle que soit la taille du cation utilisé. De plus, pour les cations de très grandes dimensions, il se produit une fixation excédentaire de ceux-ci, les charges fixées en sus de la capacité d'échange du minéral étant saturées par des anions prélevés dans la solution. Ces faits confirment les résultats obtenus par S. B. J. Hendricks (2), J. W. Jordan (3), W. F. Bradley et R. E. Grim (4), R. E. Grim, W. H. Allaway et F. L. Cuthbert (5) et les généralisent au cas des molécules à longues chaînes.

(1) R. Morel, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1846.
(2) *J. Phys. Chem.*, 45, 1941, p. 65-81.
(3) *J. Phys. and Colloid. Chem.*, 53, 1949, p. 294-306.
(4) *J. Phys. Chem.*, 52, 1947, p. 1404-1413.
(5) *J. Amer. Ceram. Soc.*, 30, 1947, p. 137-142.

OCÉANOGRAPHIE. — *Le socle sous-marin de la Corse occidentale.*

Note de M. **Jacques Bourcart**, présentée par M. Louis Fage.

Trois missions de l'Aviso *Ingénieur Élie Monnier* et du bâtiment de recherches scientifiques *Calypso* (1955-1956), ainsi que les plus récentes cartes marines, nous ont permis d'avoir une idée de l'allure du socle sous-marin de la Corse.

L'ensemble continental corso-sarde se rattache à la Ligurie par une zone, actuellement submergée, séparée du rebord alpin par une profonde vallée dont les deux ravins de tête aboutissent à Gênes. Ce pays très accidenté (une pyramide à mi-chemin entre le Cap Corse et l'Italie culmine à — 125 m) est formé de calcaires à Bryozoaires miopliocènes; son rebord occidental est découpé par de profondes vallées. Au contraire, à l'Est, il se rattache au glacis toscan, pente douce qui porte les îles de la Gorgona et de Capraïa. A partir de l'Ile d'Elbe, une dépression à allure synclinale : le Canal de Corse, aboutissant à la mer Tyrrhénienne, le sépare du socle continental italien. La pente du côté de la Corse est très douce, recouverte d'un manteau de vase qui masque tout le relief.

Tout au contraire, la pente du socle continental à l'Ouest de la Corse est très accidentée. Des systèmes de vallées avec nombreux affluents correspondent à toutes les baies : Saint-Florent, Ile Rousse (Regino), Calvi, Sagone, Ajaccio, etc. Nous avons pu les lever en détail et, en outre, exécuter deux coupes continues avec le sondeur E. D. O. de la *Calypso*, de Nice à Ajaccio (*fig.* 1) et de Villefranche à Calvi (*fig.* 2). Chaque promontoire ou cap terrestre correspond à un saillant sous la mer, accidenté d'aiguilles et de ravins profonds, encore un peu visible jusqu'à 2 700 m

(*fig.* 3) [1]. Les grandes vallées, qui ont reçu leurs affluents submergés, sont encore visibles à cette profondeur; mais leur cours inférieur est empâté. Au-delà, la plaine méditerranéenne est presque unie; les reliefs indiqués sur les cartes ne peuvent plus s'interpréter comme des traits continentaux.

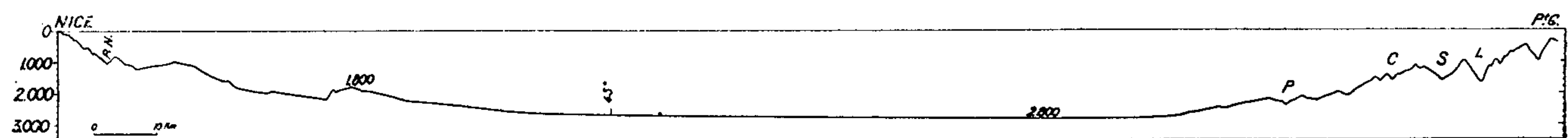


Fig. 1. — Coupe de Nice à la pointe de la Corba (Ajaccio).
R. N. Rivière de Nice; P, Golfe de Porto; C, Rivière de Chioni; S, Golfe de Sagone; L, Golfe de Lava.

Sur la rive alpine, le dessin est presque le même : la surface de la plaine se relève jusqu'à 2 250 m [1]. Il n'en émerge au voisinage du pied de la pente qu'un relief peu accentué (1800 m) qui pourrait être volcanique.

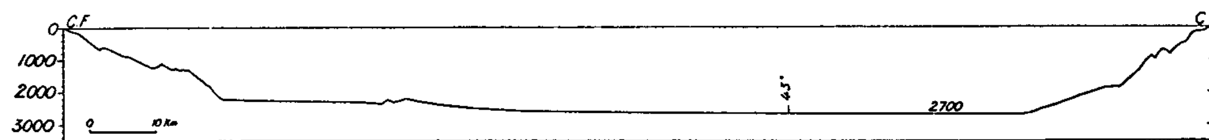


Fig. 2. — Coupe du Cap Ferrat (Villefranche) à Calvi.

De ce côté, comme nous l'avons déjà précisé [2], le rebord continental est aussi accidenté de crêtes et de grandes vallées. Tout se passe comme si une cuvette qui, plus loin sera celle de la mer occidentale, était remplie

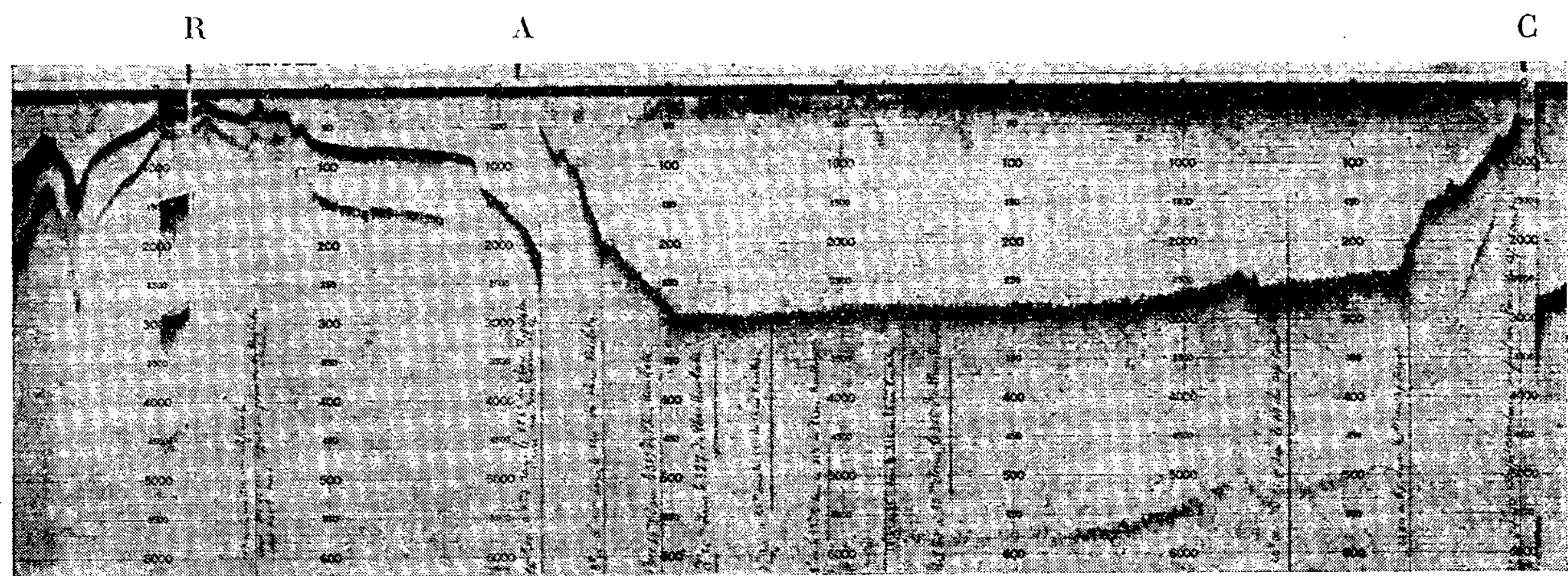


Fig. 3. — Relevé bathymétrique de l'échographe E. D. O. du Cap Ferrat à Calvi dessiné sur la figure 2.
R, Pointe Revellata; A, changement d'origine du sondeur; C, Cap Ferrat.

presque jusqu'à l'horizontale par la vase. Mais Géologies terrestre et marine nous apprennent que cette profonde cuvette, entièrement indépendante de toute tectonique alpine, ne peut s'être formée que postérieurement au Miocène inférieur (Burdigalien + Helvétien).

Les déformations les plus récentes sont postérieures au Pliocène; elles

semblent surtout s'être faites au moment où s'accentuait le relief alpin, à cette période que les anciens géologues italiens appellent « post-pliocène », date des conglomérats à éléments provenant du Mercantour qui forment les grands cônes sous-marins du Var et de la Roya.

(1) Profondeur non corrigée de la température et de la salinité.

(2) J. Bourcart, *Bull. Inf. Com. Centr. Océan, et Études des Côtes de la Marine Nationale*, 7, 1955, p. 6-11.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'intensité lumineuse sur la phyllotaxie des épicotyles de quelques espèces de Linaires*. Note de Mme **Marguerite Champagnat**, présentée par M. Roger Heim.

La phyllotaxie des épicotyles de certaines Linaires varie beaucoup suivant l'intensité lumineuse. Les espèces qui présentent sous 4500 lux des feuilles verticillées par 4 à 5 tendent vers la décussation lorsqu'on les cultive sous 1300 lux. Malgré une diversité morphologique apparente, il semble donc n'y avoir aucune différence fondamentale entre les potentialités des épicotyles dans l'ensemble du genre *Linaria*.

Dans deux notes précédentes (1), (2) j'ai montré que la phyllotaxie des pousses de Linaire variait beaucoup selon les espèces ou groupes d'espèces étudiés ainsi que suivant les conditions de milieu (cultures hivernales, par exemple).

Pour préciser le déterminisme de ce comportement, j'ai entrepris l'analyse expérimentale de l'influence d'un facteur isolé, *l'intensité de la lumière*, sur cette phyllotaxie. Seules les observations relatives aux épicotyles seront décrites dans cette Note.

Les cultures sont réalisées dans deux chambres conditionnées et éclairées artificiellement, 16 h sur 24, par des tubes luminescents commerciaux « type blanc de luxe », avec appoint temporaire d'une lampe à incandescence de 40 W. Dans l'une elles reçoivent 4500 lux, dans l'autre 1300 seulement.

Les espèces étudiées ont été : *Linaria arvensis* (L.) Desf., *bipartita* Willd. *Broussonnetii* Chav., *chalepensis* Mill., *dalmatica* Mill., *reflexa* (L.) Desf., *reticulata* Desf., *supina* Desf., *striata* D. C.

1° Les épicotyles d'un premier groupe d'espèces conservent, quelque soit l'éclairement, des feuilles opposées décussées. Il s'agit des *L. chalepensis, triphylla, reflexa* et *dalmatica*. Je n'ai jamais observé une seule exception.

2° La phyllotaxie des épicotyles des *L. striata* et *bipartita* est nettement influencée par l'intensité lumineuse : opposées-décussées sous la lumière faible (il y a donc deux hélices foliaires), les feuilles deviennent, au contraire, verticillées par 3 à 5 sous 4500 lux. Puisqu'on a affaire à des verticilles vrais (1), (2), (3), on est donc en présence de 3 à 5 hélices foliaires. Vers le sommet des pousses les verticilles sont moins bien définis mais les études de contiguïté permettent d'affirmer que le nombre d'hélices foliaires demeure élevé.

C'est ainsi que sur 96 plantes de *L. bipartita* cultivées sous 1 300 lux, 87 ont deux hélices foliaires et 9 seulement 3 hélices. Jamais ce nombre n'est dépassé. Au contraire sous 4 500 lux, sur 85 plantes 9 seulement ont des feuilles opposées décussées tandis que 76 ont 3 hélices foliaires ou plus de 3 hélices foliaires. Sur 65 plantes de *L. striata*, en lumière faible, 59 ont 2 hélices et 6 ont 3 hélices. Sous 4 500 lux, au contraire, sur 84 plantes 61 ont 3 hélices ou plus, mais 23 gardent 2 hélices.

Il semble donc que le mode d'initiation des feuilles soit, chez ces espèces, particulièrement sensible à l'influence du milieu. On retrouve ce caractère dans la nature car on observe parfois quelques hélices foliaires supplémentaires sur l'épicotyle. De plus, dans les cultures expérimentales, à la lumière solaire directe, il suffit de repiquer les plantules pour provoquer une intense multiplication. Il semble donc que l'augmentation du nombre des feuilles par verticille soit liée à une vigueur suffisante des plantes.

3° Les espèces du groupe morphologique de *L. supina* (*L. supina*, *Broussonetii*, *arvensis*) réagissent de façon plus curieuse encore aux faibles éclairements :

a. Sous 4 500 lux, ainsi d'ailleurs que dans la nature, l'épicotyle possède, au-dessus des cotylédons, un certain nombre de verticilles de quatre feuilles. Puis le nombre d'hélices foliaires peut croître et l'on compte alors cinq ou six éléments par verticille sur les tiges particulièrement vigoureuses.

Cette phyllotaxie semblait très stable et insensible aux variations des facteurs du milieu comme aux inhibitions exercées par les pousses hypocotylaires : il y a en effet chez ces espèces croissance et floraison simultanées des épicotyles et de nombreux rameaux adventifs.

b. Sous 1 300 lux leur comportement est bien différent : le nombre de feuilles par verticille est fortement diminué et on peut même observer, sur d'assez nombreux épicotyles, des feuilles opposées décussées, disposition qui n'a jamais été signalée dans la nature.

Le détail des phyllotaxies observées sur les trois espèces est résumé dans le tableau ci-après.

De l'ensemble de ces résultats il ressort :

1° que la phyllotaxie des épicotyles de Linaires est très sensible aux variations de l'intensité de l'éclairement; ils fournissent donc un matériel de choix pour l'étude de l'influence du milieu sur le fonctionnement des points végétatifs.

2° qu'une augmentation du nombre des feuilles sur les verticilles est liée dans tous les cas à une croissance vigoureuse des épicotyles.

a. Chez les *L. striata* et *bipartita* les conditions naturelles, capables de modifier cette vigueur de façon suffisante se rencontrent dans la nature ou dans les cultures en pots à la lumière solaire directe. L'instabilité de leur

phyllotaxie peut donc être observée facilement sans expérimentation spéciale et servir à caractériser leur morphologie ([1]).

b. Chez *L. supina*, *arvensis* et *Broussonnetii*, au contraire, les conditions naturelles, mêmes très défavorables, conduisent toujours à une multiplication des hélices foliaires. Il faut une pertubation plus intense du milieu (ici une intensité lumineuse très faible) pour diminuer le nombre de feuilles par verticille et aboutir à une décussation.

Influence de l'intensité lumineuse sur la phyllotaxie des épicotyles de quelques espèces appartenant au groupe morphologique du Linaria supina.

Espèce étudiée.	Intensité lumineuse fournie (lux).	Nombre total de plantes.	Nombre de plantes montrant au niveau du deuxième verticille : 4 à 6 hélices foliaires ([1]).	3 hélices foliaires.	2 hélices foliaires ([3]).
L. supina	4 500.....	103	77	30	0
	1 300.....	85	34	49	2
L. arvensis	4 500.....	85	80	5	0
	1 300.....	84	59	38	3
L. Broussonnetii ([2])	4 500.....	85	85	0	0
	1 300.....	80	32	0	48

([1]) Phyllotaxie normale.
([2]) Sous 4 500 lux, 30 plantes ont 6 hélices foliaires.
([3]) Feuilles opposées décussées.

Il semble donc n'y avoir qu'une différence quantitative entre les potentialités des deux groupes d'espèces. Toutes tendent en effet vers la phyllotaxie opposée décussée qui caractérise les épicotyles de nombreuses autres Linaires croissant dans la nature. Peut-être en augmentant artificiellement la vigueur chez certaines d'entre elles réussirait-on à provoquer aussi une augmentation du nombre de leurs hélices foliaires?

([1]) M. Champagnat, *Mém. Soc. Bot. France*, 1950-1951, p. 116.
([2]) M. Champagnat, *Mém. Soc. Bot. France*, 1952, p. 167.
([3]) L. Plantefol, *Ann. Sc. nat. Bot.*, série 1, 7, 1946, p. 153-229 et série 8, 1947, p. 1-71.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Alcaloïdes des Voacanga : voacorine.* Note de MM. **Robert Goutarel** et **Maurice-Marie Janot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent l'isolement d'un nouvel alcaloïde cristallisé : la voacorine $C_{41}H_{50}O_6N_4$ F 273° à partir des écorces de troncs et de tiges du *Voacanga africana* Stapf.

Quatre alcaloïdes cristallisés ont été précédemment retirés des écorces de troncs et de racines de *Voacanga africana* Stapf et *V. Thouarsii* R. et Sch.,

var. *obtusa* (K. Sch.) Pichon, apocynacées africaines; à savoir : la voacangine ([1]), ([2]) de formule $C_{22}H_{28}O_3N_2$; la voacamine ([3]) ou voacanginine ([2]) pour laquelle nous adoptons maintenant la formule $C_{45}H_{56}O_6N_4$; un alcaloïde ne différant de la voacamine que par son point de fusion légèrement plus élevé (242° au lieu de 223°) ([1]) et dénommé par La Barre et coll. ([4]) voacaminine; enfin, la vobtusine de formule brute non encore exactement fixée, mais de l'ordre de $C_{45}H_{54}O_8N_4$ ([3]).

Le cinquième alcaloïde cristallisé, faisant l'objet de la présente Note et que nous dénommons voacorine, a été isolé par chromatographie d'une fraction basique obtenue par extraction des écorces de troncs et de tiges du *Voacanga africana* Stapf. Elle répond à la formule $C_{41}H_{50}O_6N_4$.

Comme on le voit, les quatre derniers alcaloïdes ont des formules très différentes de celle de la voacangine que nous avons identifiée à une carbométhoxyibogaïne ([5]). En effet, on peut considérer les quatre alcaloïdes : voacamine, voacaminine, vobtusine et voacorine comme des molécules doublées. De telles formules, bien que rarement rencontrées jusqu'alors, sont en effet déjà connues : la geissospermine ([6]), alcaloïde isolé d'une apocynacée brésilienne, a la formule brute $C_{40}H_{50}O_3N_4$; la curarine, la dihydrotoxiférine et la calebassine C possèdent selon P. Karrer, H. Schmid et W. von Philipsborn ([7]) des formules comportant 39 ou 40 atomes de carbone.

La voacorine cristallise dans le méthanol en aiguilles blanches, F 273°; $[\alpha]_D$ 42° ($CHCl_3$); elle est soluble dans l'acétate d'éthyle, le chloroforme et le benzène; elle est moins soluble dans l'éther et l'acétone que la voacamine et très peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique. Elle correspond à la formule $C_{41}H_{50}O_6N_4$ (calculé %, C 70,87; H 7,25; N 8,06; O 13,82; trouvé %, C 70,8; H 7,2; N 8,0; O 13,2) et possède trois hydrogènes mobiles (calculé %, 3 « H » 0,42; trouvé %, 0,33 à froid, 0,44 à chaud) trois groupes OCH_3 (calculé %, 3 OCH_3 13,38; trouvé %, 14,1) et quatre groupes NCH_3 (calculé %, 4 NCH_3 8,64; trouvé %, 8,05).

Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène est de l'ordre de 700 (calculé 694,8). Une seule constante de dissociation basique est mise en évidence par potentiométrie : pK 6,40, alors que la voacamine possède 2 pK 5,45 et 7,14. Il est cependant vraisemblable que sur les quatre atomes d'azote de la voacorine, deux sont engagés dans deux cycles indoliques et que les deux autres possèdent une basicité voisine, ce qui pourrait être également le cas de la geissospermine (pK 7,18) et de la vobtusine (pK 6,95).

Le spectre ultraviolet est celui des dérivés du méthoxy-5 indole du type de l'ibogaïne ([8]) : λ_{max} 225 mμ (log ε 4,71); 285 mμ (log ε 4,25); 295 mμ (log ε 4,25). Les valeurs de log ε calculées pour un poids moléculaire de 694,8 montrent qu'il y a sommation de deux chromophores indoliques du même type, non conjugués.

Il est connu que le spectre ultraviolet de la geissospermine ([6]) résulte de

l'addition d'un chromophore indolique et d'un chromophore indolinique non conjugués.

Le spectre infrarouge présente deux bandes NH ou OH dans la région de 3 μ et une seule bande à 5,83 μ. Ce spectre a été enregistré sur une suspension de voacorine dans le nujol; dans les mêmes conditions, le spectre de la voacamine montre deux fortes bandes dans la région 5,8-6 μ.

La voacorine dont le spectre ultraviolet est très voisin de celui de la voacamine, se distingue de celle-ci par un spectre infrarouge révélant une importante différence dans la région des groupements C=O et par la présence de quatre groupes NCH_3, au lieu d'un seul.

(1) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1800.

(2) J. LA BARRE et L. GILLO, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belgique*, 20, 1955, p. 194.

(3) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1719.

(4) J. LA BARRE, J. LEQUIME et J. VAN HEERSWYNGHELS, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belgique*, 20, 1955, p. 415.

(5) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 986.

(6) K. WIESNER, W. RIDEOUT et J.-A. MANSON, *Experientia*, 9, 1953, p. 369.

(7) *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 914.

(8) M.-M. JANOT, R. GOUTAREL et R. P. A. SNEEDEN, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1205; R. GOUTAREL, *Thèse Doct. Sciences*, Paris, 1954.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la progestérone sur le cycle ovarien de la Poule et l'oviposition.* Note (*) de M. **ÉMILE BRARD**, présentée par M. Robert Courrier.

Des injections de progestérone à des poules en ponte (2 et 4 mg par jour) provoquent d'abord chez celles-ci des ovulations supplémentaires, inhibent ensuite fréquemment l'oviposition pendant des temps plus ou moins longs dépassant parfois deux mois. Dans tous les cas observés, les œufs maintenus dans l'utérus étaient bien conservés, même après un aussi long séjour à l'intérieur de ce conduit.

Dans un article publié en 1942, H. H. Dunham et O. Riddle (1) ont montré que la progestérone « retardait » l'oviposition chez le Pigeon et ralentissait également la formation de la coquille. Par ailleurs, la progestérone, comme l'ont montré les travaux de J. Rothchild et R. M. Fraps (3) et de R. M. Fraps et A. Dury (4), présente également une action très nette sur l'ovulation. Cette action est à double sens et les effets en sont opposés selon les conditions expérimentales de l'administration de l'hormone : la progestérone provoque l'ovulation prématurée de la Poule lorsqu'elle est injectée tard dans son cycle de ponte, elle inhibe au contraire cette ovulation quand l'injection est faite tôt dans ce cycle (36 h et plus avant l'ovulation prévue).

Nous avons repris ces travaux sur la Poule domestique élevée et maintenue en batterie par cage individuelle, dans des conditions sensiblement

constantes de température et d'alimentation. Cet animal représente, pour de telles recherches, un matériel très favorable, car nous savons, en particulier depuis les travaux de J. Rothchild et R. M. Fraps ([2]), que la Poule pond ses œufs par séries ou séquences (clutches), variables selon chaque individu, mais constantes pour chacun d'eux. Ces séquences sont séparées les unes des autres par des intervalles d'un jour le plus souvent, et il est en général aisé de prévoir avec assez d'exactitude l'heure de la prochaine ponte et d'avoir une idée précise du cycle ovarien de l'animal.

Nous avons injecté par voie intra-musculaire à des poules de race pure Leghorn et ayant des séquences bien régulières, des doses de 2 et 4 mg de progestérone en solution huileuse, à 17 ou 18 h le soir du jour où a été pondu le dernier œuf d'une séquence. De telles injections provoquent, dans les heures qui suivent, une ovulation inhabituelle et supplémentaire. Ces résultats prolongent ceux de Rothchild et Fraps et de Fraps et Dury sur l'ovulation prématurée de la Poule par injection de progestérone (*cf.* introduction). Le lendemain, un cliché radiographique de la région lombaire de l'animal permet de contrôler la réalité de cette ovulation et en outre de connaître approximativement l'état de la calcification de l'œuf dans l'utérus.

Les injections de progestérone sont continuées quotidiennement à des doses variées (2 et 4 mg par jour en général et plus dans certains cas).

Les poules ainsi traitées présentent des retards d'oviposition s'étendant de 24 h et moins à 2 mois et plus. 3 mois reste le temps maximum pendant lequel nous avons prolongé le traitement et à la fin duquel nous avons pratiqué l'autopsie de l'animal. Mais il n'est pas douteux que l'inhibition de l'oviposition aurait pu être prolongée bien au-delà. En effet, nous avons constaté que si, dans les deux premières semaines et surtout dans les premiers jours du traitement, malgré la continuation de celui-ci, des ovipositions se produisaient fréquemment d'une manière inopinée et plus spécialement le matin, de telles ovipositions par contre ne se produisaient que rarement lorsque les poules n'avaient pas pondu pendant ces 15 premiers jours, et jamais lorsque le cap des trois semaines avait été passé.

Des radiographies effectuées à intervalles réguliers nous ont montré d'autre part que l'œuf occupait successivement des positions différentes dans l'utérus. Ces déplacements, qui sont le reflet de contractions utérines, cessent en général vers le 20e jour, à la suite de quoi l'œuf garde dans l'utérus une position immuable indiquant la fin de toute contraction.

Corrélativement, l'administration de telles doses de progestérone (2 à 4 mg par jour), provoque la mise au repos de l'ovaire et sa régression progressive. Nous avons également constaté, comme l'avaient montré Rothchild et Fraps ([3]), que la progestérone peut aussi inhiber l'ovulation

chez la Poule, et nous n'avons jamais vu, 24 h et plus après la première ovulation, une autre lui succéder lorsque le traitement est continué. Non seulement le cycle ovarien est stoppé, mais les follicules chargés de vitellus en phase de grand accroissement et normalement destinés à être pondus dans les jours suivants commencent à se résorber, les plus gros étant touchés les premiers. Cette résorption des follicules à vitellus est complète dès la fin de la deuxième semaine de traitement, alors qu'il faut attendre la fin de la troisième semaine pour obtenir la disparition des gros follicules sans vitellus et la réduction de l'ovaire à une petite grappe dont les follicules ne dépassent pas 3 mm de diamètre au maximum. De tels ovaires sont devenus très vraisemblablement inactifs du point de vue hormonal. D'ailleurs la régression progressive et concomitante de la crête, organe dont le développement plus ou moins important est normalement conditionné par les sécrétions ovariennes, paraît également plaider en faveur de cette hypothèse. En outre, après traitement prolongé à la progestérone (de 10 à 30 jours selon les animaux et les doses d'hormones employées, 4 à 8 mg par jour) et régression corrélative profonde de l'ovaire, on peut arrêter les injections pendant plusieurs jours et même plusieurs semaines sans pour cela déclencher l'oviposition.

Un exemple paraît à ce point de vue particulièrement significatif, celui de la poule n° 139, dont le traitement fut le suivant :

Les quatre premiers jours : 12 mg de progestérone par jour en une injection.

Les six jours suivants : 8 mg de progestérone par jour en une injection.

Le 11e jour, arrêt des injections de progestérone. L'oviposition ne s'est cependant produite que 50 jours après la fin du traitement et alors que la crête avait déjà recommencé à croître, montrant ainsi que l'ovaire était redevenu hormoniquement actif.

Dans ce cas comme dans les autres cas étudiés (plus d'une trentaine), la conservation de l'œuf était restée bonne à l'intérieur de l'utérus même après ce séjour de plus de deux mois. Il faut noter à ce sujet que l'ensemble de la voie génitale de la Poule — oviducte et utérus — ne présente pas de régression pondérale sensible du fait du traitement à la progestérone, malgré la régression ovarienne et la présence permanente d'un œuf à l'intérieur. Les poids des oviductes trouvés aux autopsies, que celles-ci aient été pratiquées dans les deux premières semaines ou les deux suivantes, ont été en moyenne de l'ordre de 40 g.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) *Physiol. Zool.*, 15, 1942, p. 383.

(2) *Endocrinology*, 44, 1949, p. 134.

(3) *Ibid.*, p. 141.

(4) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 52, 1943, p. 346.

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvelles recherches sur les relations entre la neurosécrétion hypothalamique, le système porte hypophysaire et l'activité gonadotrope de la préhypophyse du Canard domestique.* Note (*) de MM. **Ivan Assenmacher** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

Des expériences nouvelles de section des veines portes hypophysaires montrent que lorsque des connexions vasculaires se rétablissent entre la *pars distalis* et la « zone spéciale » de l'éminence médiane, les testicules se développent normalement malgré une hypotrophie du lobe céphalique préhypophysaire aussi importante que dans les cas où, en l'absence de telles reconnexions vasculaires, les testicules s'atrophient.

La couche superficielle de l'éminence médiane et des deux éminences latérales de la neurohypophyse du Canard présente dans une très large portion, qui s'étend de la limite supérieure de l'éminence médiane au milieu environ de la zone de départ du tractus porto-tubéral, une structure très particulière. Une multitude d'anses nerveuses très fines dérivées du faisceau hypothalamo-hypophysaire viennent dans cette région se recourber très près du réseau capillaire primaire du système porte hypophysaire qui s'étend à la surface de l'éminence médiane (Benoit et Assenmacher, 1950, 1951). Les liaisons neuro-vasculaires de cette « zone spéciale » de l'éminence médiane suggèrent, comme celles décrites par Green et Harris (1947), l'existence possible à ce niveau d'un lien neuro-humoral qui interviendrait dans le contrôle hypothalamique de l'activité préhypophysaire. D'autre part, cette « zone spéciale » des anses nerveuses se caractérise encore par une grande richesse en neurosécrétat révélé par les techniques de Gomori (hématoxyline chromique-phloxine : CHP; fuchsine paraldéhydique : AF). Ce neurosécrétat CHP et AF positif, très abondant dans tout le faisceau hypothalamo-hypophysaire, se présente dans la « zone spéciale » de l'éminence médiane sous la forme de grains ou de gouttelettes plus ou moins grandes, disposées en chaînettes présentant la même orientation que les anses nerveuses, c'est-à-dire venant affleurer la surface de l'éminence médiane, au contact du réseau capillaire primaire du système porte hypophysaire (Benoît et Assenmacher, 1951, 1952). D'où l'hypothèse que le « médiateur hypothalamo-préhypophysaire » pourrait être en relation avec la neurosécrétion CHP et AF +. Nous avons présenté ici même ([1]) les résultats d'expériences par lesquelles nous avons tenté de vérifier cette hypothèse. Les résultats en étaient les suivants : 1° des lésions basses du faisceau hypothalamo-hypophysaire qui laissaient intacte la « zone spéciale » de l'éminence médiane et le système porte, restaient sans influence sur le conditionnement génital; 2° des lésions plus hautes de ce faisceau, qui entraînaient la dégénérescence de la zone spéciale de l'éminence médiane tout en laissant intactes les veines portes, entraînaient aussi une dégéné-

rescence testiculaire; 3° la section des veines portes hypophysaires menait à une atrophie génitale quand on interposait une lame de sclérotique entre les moignons opératoires de telle manière qu'aucune reconnexion vasculaire ne pouvait s'établir entre la préhypophyse et la zone spéciale de l'éminence médiane *h*.

Cependant la coexistence d'une forte hypotropie de la portion antérieure (lobe céphalique) de la *pars distalis* avec l'atrophie génitale, constatée dans des interventions des 2 et 3e groupes, posait la question suivante : si dans les conditions normales l'activité gonadotrope de la préhypophyse était dévolue au lobe céphalique, son atrophie d'origine essentiellement ischémique ne pourrait-elle pas expliquer à elle seule l'atrophie génitale ?

Nous présentons dans cette Note cinq cas de « tractotomie » (section des veines portes du tractus porto-tubéral), qui lèvent, semble-t-il, cette objection. Ces animaux furent opérés de la même manière que les précédents. Au moment de l'opération une lame de sclérotique fut interposée entre les moignons opératoires du tractus porto-tubéral, mais elle ne resta pas en contact étroit avec l'éminence médiane comme dans les cas précédemment décrits. (Rappelons que toute cette région est toujours animée de pulsations transmises par les carotides toutes proches; ce qui explique la facilité de déplacement de corps étrangers que l'on y introduit.) Ainsi certaines veines portes purent, en régénérant, contourner le bord postérieur de la lame de sclérotique et rétablir des connexions vasculaires entre la préhypophyse et la « zone spéciale » de l'éminence médiane. Ces reconnexions vasculaires spéciales sont bien visibles sur des coupes sériées de la région hypothalamo-hypophysaire après une injection intravasculaire d'encre de Chine. Au reste la préhypophyse de ces animaux, comme celle des sujets précédemments décrits, recevait des veines portes « postérieures » épargnées par l'intervention ou régénérées, qui relient toujours la *pars distalis* à une portion de l'éminence médiane dépourvue d'anses nerveuses et de neurosécrétat CHP et AF +, et, de plus, des vaisseaux banaux néoformés. Après l'opération, ces sujets furent traités comme les précédents : opérés au printemps, ils furent maintenus à la lumière du jour pendant l'été. En automne ils furent éclairés artificiellement pendant un mois avant d'être sacrifiés, six mois environ après l'intervention. Dans tous les cas les testicules étaient très développés à l'autopsie. Le poids des deux testicules de ces sujets était respectivement de 45, 47,8, 73,5, 82,2 et 134 g, contre 2,82, 1,108, 0,81 et 0,58 g chez quatre sujets tractotomisés sans reconnexions vasculaires entre la « zone spéciale » et la préhypophyse. L'examen histologique de ces testicules confirme les constatations macroscopiques : lignée séminale complète pour les premiers sujets, testicules quiescents chez les quatre autres animaux.

Cependant les cinq sujets à testicules développés présentaient tous un

lobe céphalique préhypophysaire au moins aussi hypotrophique que leur congénères à testicules atrophiques. Le lobe céphalique de ces animaux est très réduit de volume. Il ne comprend plus que des cellules entièrement dégranulées entourant une zone centrale atrophique. Le lobe caudal préhypophysaire au contraire est normal et différencié. Ce n'est donc pas l'hypotrophie du lobe céphalique préhypophysaire qui est responsable de l'atrophie génitale de certains tractotomisés, puisqu'elle est au moins aussi importante chez des tractotomisés à développement sexuel normal.

Par contre, les résultats diamétralement opposés, quant à la gonado-stimulation, entre les sujets de ces deux types de tractotomies semblent être dus tantôt à la persistance tantôt à l'abolition définitive des connexions vasculaires entre la *pars distalis* et la « zone spéciale » riche en anses nerveuses et en neurosécrétat CHP et AF + de l'éminence médiane.

Les faits morphologiques et expérimentaux que nous avons observés jusqu'à présent semblent indiquer une liaison possible entre la neuro-sécrétion CHP et AF + et le contrôle neuro-humoral de l'activité gonadotrope de la préhypophyse par l'hypothalamus.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) J. Benoit et I. Assenmacher, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1547; I. Assenmacher et J. Benoit, *ibid.*, 236, 1953, p. 133; 236, 1953, p. 2002.

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence de prolongements cytoplasmiques infra-microscopiques au niveau du segment interne des cellules visuelles du Gecko (Reptile).* Note de Mlle **Nina Carasso**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait que les cellules visuelles de la rétine des Vertébrés sont en relation synaptique avec les cellules bipolaires sous-jacentes. Ces connexions ont été depuis longtemps étudiées cytologiquement à l'aide des techniques d'imprégnation argentique. Récemment, Sjöstrand, 1953, 1954 (1), (2) et E. de Robertis, 1955 (3) en ont donné des images en microscopie électronique.

Indépendamment du prolongement terminal des cellules visuelles, dont les connexions avec les cellules bipolaires sont donc maintenant parfaitement définies, il existe, dans les cellules visuelles du Gecko, *Tarentola mauritanica*, d'autres prolongements cytoplasmiques que leurs dimensions infra-microscopiques ont laissé jusqu'à présent ignorés (*pl.* I et II, *ud*). On les trouve sur toute la longueur du segment interne des photorécepteurs, et même sur une portion de la région périnucléaire.

Avant de décrire plus en détail ces ultrastructures, nous rappellerons que la rétine de *Tarentola mauritanica*, Lézard de mœurs nocturnes,

comprend uniquement des cellules visuelles à bâtonnets. Celles-ci sont de deux sortes : bâtonnets simples (*fig.* 1, A) et bâtonnets doubles (*fig.* 1, B) formés de deux cellules accolées, le bâtonnet principal *bp* et le bâtonnet accessoire *ba*. Des descriptions de ces photorécepteurs, observés en microscopie optique, ont été données par A. Rochon-Duvigneaud, 1917 ([4]), S. R. Detwiller, 1923 ([5]), G. L. Walls, 1934 ([6]). Nous en décrirons nous-même l'ultrastructure et les particularités dans une publication ultérieure.

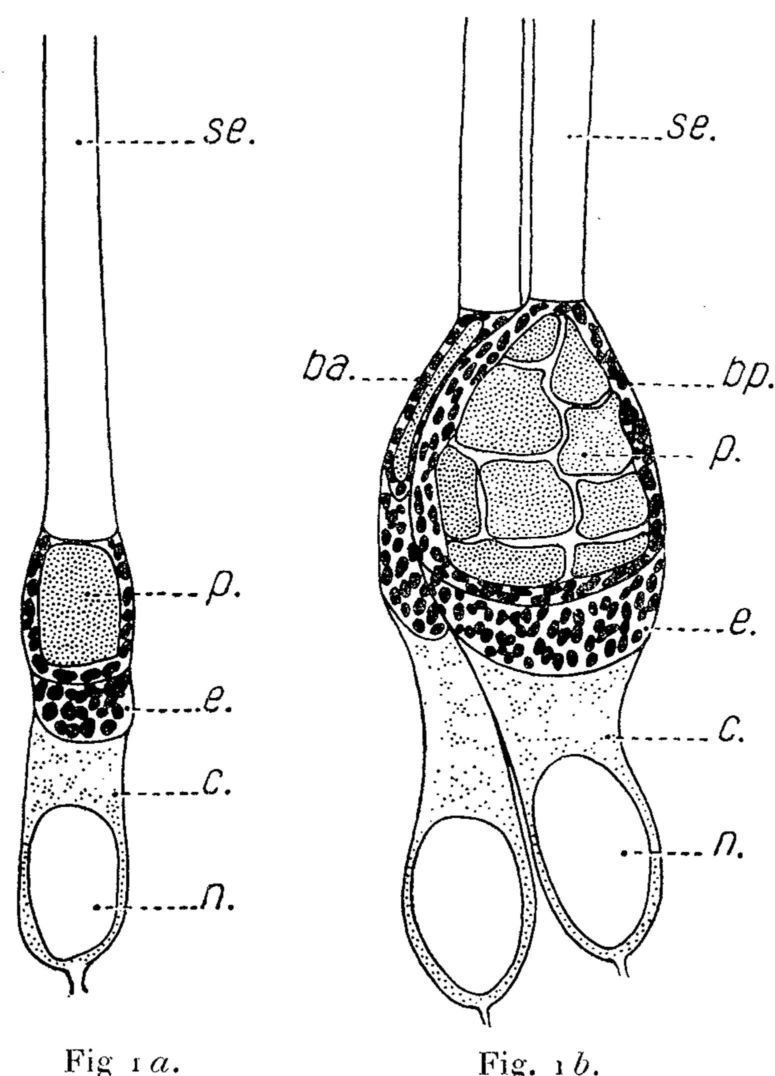


Fig 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Fig. 1. — Bâtonnets (A) simple et (B) double de la rétine de *Tarentola mauritanica*. *c*, cytoplasme ; *e*, ellipsoïde ; *n*, noyau ; *p*, paraboloïde ; *se*, segment externe. Le bâtonnet double (en B) comprend le bâtonnet principal *bp* accolé au bâtonnet accessoire *ba*.

Les *prolongements cytoplasmiques* hérissant les cellules visuelles s'observent en toute netteté sur les planches I et II. La longueur affectée, sur coupes transversales, par certains d'entre eux, d'un ordre souvent supérieur au micron (*fig.* 1, *pl.* II), et la confrontation de nombreux aspects, amènent à leur attribuer une forme lamellaire.

Les prolongements issus de chaque élément d'un photorécepteur double sont à peu près équidistants les uns des autres. Signalons à ce propos que nous avons mis en évidence, dans la rétine du Gecko, des bâtonnets d'un type particulier, que nous décrirons plus en détail ultérieurement, et dans lesquels les cytoplasmes respectifs des bâtonnets principal et accessoire présentent de notables différences d'osmiophilie. Sans insister pour le moment sur ce point, nous dirons seulement que dans les éléments

à cytoplasme peu osmiophile la distance séparant entre eux les différents prolongements peut être évaluée à environ 300 à 400 mμ, alors que dans les éléments plus osmiophiles, les prolongements sont séparés les uns des autres par des distances de 150 à 200 mμ seulement.

Les cellules visuelles et les prolongements qui en sont issus sont limités par une membrane dont on pourrait penser, à première vue, qu'elle appartient à la catégorie des « doubles membranes », telles qu'on les observe, en microscopie électronique, à la surface de nombreux éléments cellulaires. Une observation soigneuse permet cependant de déceler que seul le liséré interne, très osmiophile, est continu et appartient manifestement au photorécepteur. Le liséré externe, discontinu, moins osmiophile et plus mince, appartient semble-t-il aux *éléments interstitiels* que nous allons maintenant décrire.

Entre les cellules visuelles et les prolongements qui en sont issus, se trouve en effet tout un système de vésicules de tailles diverses et de fins canalicules, limités par des membranes minces, dont certaines s'appliquent étroitement contre les prolongements des photorécepteurs, constituant ainsi le liséré externe auquel nous avons fait mention plus haut. Toutes ces formations interstitielles appartiennent vraisemblablement à la névroglie et peut-être aux cellules de Müller, dont on sait que les prolongements présentent un degré extrême de ramification ([7]). Dans de nombreux cas, les vésicules apparaissent régulièrement alignées le long des prolongements cytoplasmiques des photorécepteurs. Les figures 1 et 3 *pl.* II, sont à cet égard particulièrement suggestives.

Explication des planches.

Planche I. — Coupe presque transversale d'une rétine de Gecko, passant au niveau des segments internes des photorécepteurs. Chaque élément des bâtonnets doubles a été désigné par *db* et les membranes de séparation par *l. e*, ellipsoïde, dont on voit les mitochondries; *ud*, prolongements cytoplasmiques des cellules visuelles; *gr*, vésicules du milieu interstitiel. × 25 000.

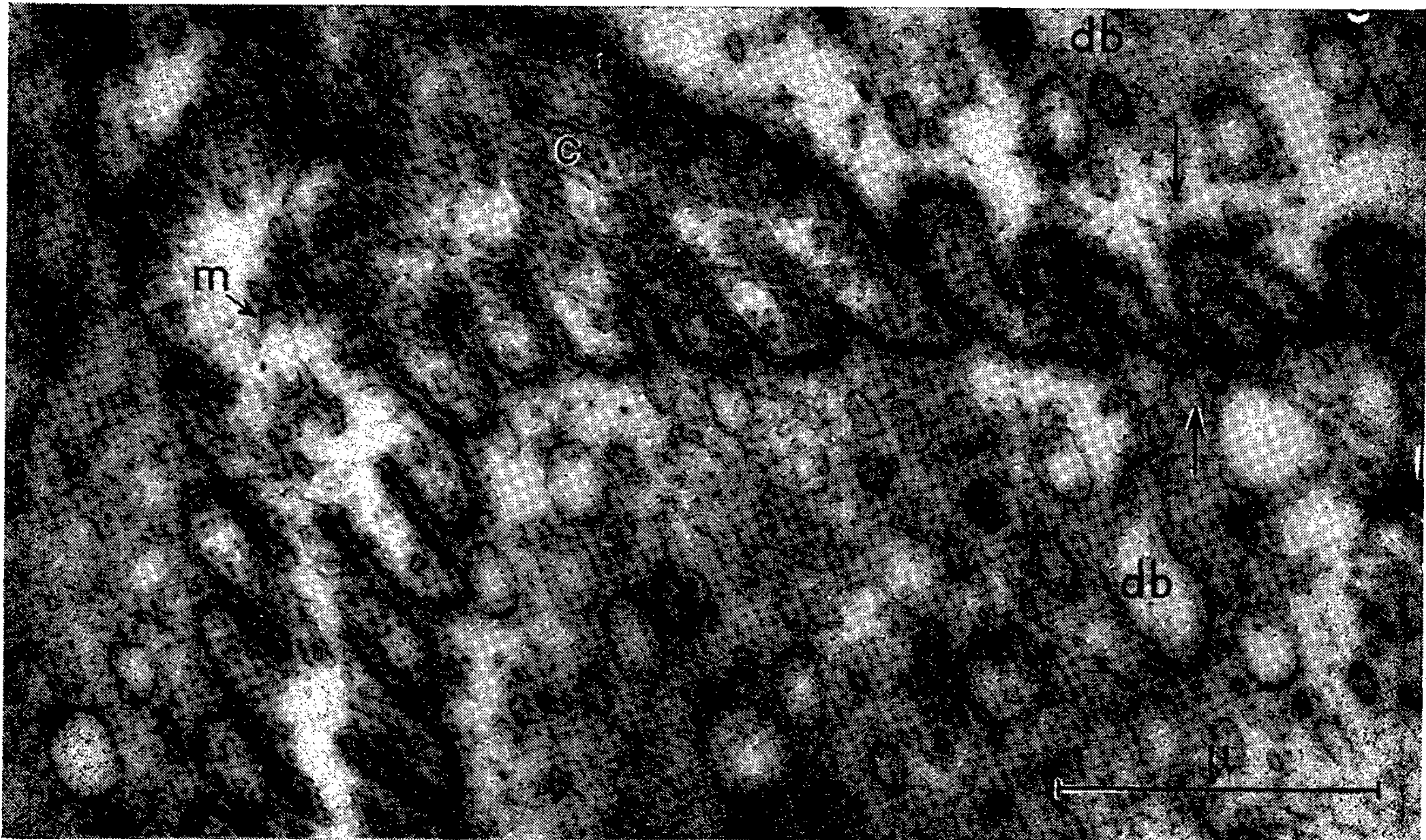
Planche II. — Les différentes microphotographies de cette planche représentent des coupes transversales de rétine de Gecko, passant au niveau des segments internes des photorécepteurs. Dans la figure 1, on voit la grande longueur que peuvent affecter les expansions cytoplasmiques et la polarisation des vésicules interstitielles le long de celles-ci. Dans la figure 2, entre les deux flèches, on voit des prolongements engrenés dont l'une au moins semble en rapport direct de contiguïté avec la paroi du photorécepteur voisin. De part et d'autre de *c* pinscanalicules; *m*, membrane. La figure 3, correspondant à une fixation prolongée, et par ailleurs, laissant beaucoup à désirer, montre bien la polarisation des vésicules interstitielles le long des prolongements cytoplasmiques. 1 × 50 000; 2 × 30 000; 3 × 25 000.

Fixations au tétroxyde d'osmium 1 % tamponné selon Palade. Coupes à l'ultramicrotome Servall-Porter. Microscope électronique R. C. A. E. M. U. 3. A.

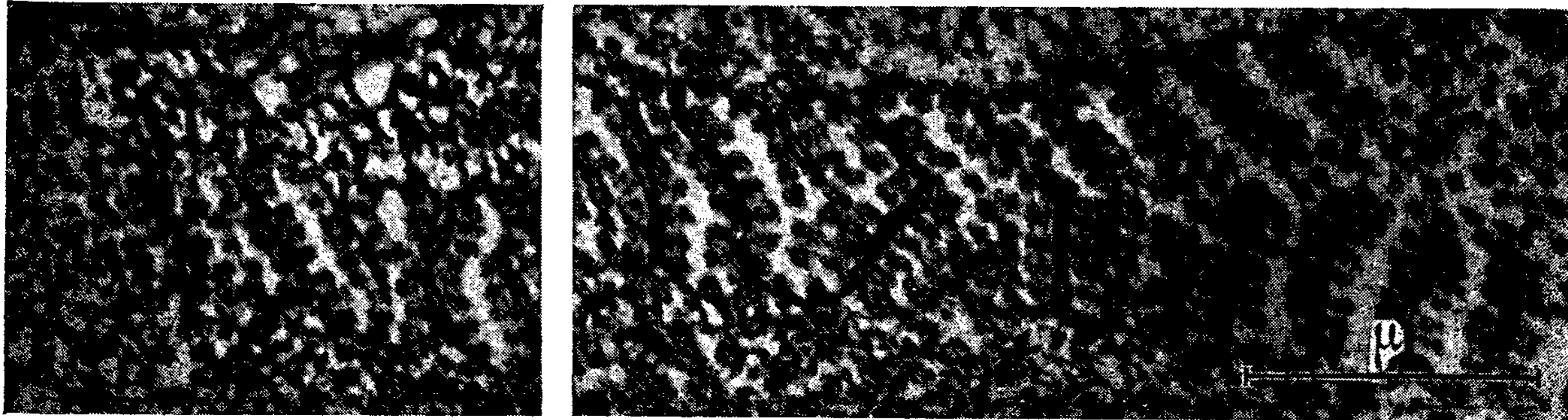

e
db
l
l
ud
gr
db
db
μ



1



2



3

Il serait semble-t-il prématuré de formuler une interprétation précise au sujet des ultrastructures que nous venons de décrire et dont nous n'avons pas trouvé d'équivalent ailleurs. Tout au plus attirerons-nous l'attention sur un certain nombre de particularités.

C'est tout d'abord l'*accroissement considérable des surfaces d'échanges* des photorécepteurs résultant de l'existence des prolongements cytoplasmiques. Ce fait, relié à des observations histochimiques concernant le segment interne des cellules visuelles (basophilie), et à la présence dans cette région des photorécepteurs, d'ultrastructures complexes que nous décrirons ultérieurement, confère à cette zone une importance nouvelle.

La *question des rapports* affectés entre eux par ces divers éléments doit pour le moment être abordée avec prudence. Un premier fait particulièrement frappant est *l'ordonnance régulière de certaines structures interstitielles* le long des prolongements cytoplasmiques des photorécepteurs, impliquant, pour cette jonction entre cellules visuelles et éléments interstitiels vraisemblablement névrogliques, une importance fonctionnelle probable.

Un deuxième point non moins intéressant est celui des *rapports existant entre les cellules visuelles* dans la zone de ces prolongements. En de nombreux points des préparations, il est en effet possible de constater que les prolongements appartenant à des cellules voisines ne sont pas toujours séparés les uns des autres par les formations interstitielles, et que les lisérés osmiophiles qui limitent partout le cytoplasme des photorécepteurs paraissent présenter, en certains points, des rapports d'apposition comparables à ceux qui ont été décrits jusqu'à présent en microscopie électronique, au niveau des synapses centrales (*fig.* 2, *pl.* II, région comprise entre les deux flèches).

L'étude de rétines appartenant à d'autres Vertébrés inférieurs est en cours. Elle nous permettra sans doute de savoir dans quelle mesure les ultrastructures que nous venons de décrire ont un caractère de généralité.

(1) F. S. Sjöstrand, *J. Appl. Phys.*, **24**, 1953, p. 1422.
(2) F. S. Sjöstrand, *Z. Wissensh. Mikr. und mickr. Techn.*, **62**, 1954, p. 65-86 (en particulier, *fig.* 8).
(3) *Acta neurologica Latinoamericana*, **1**, 1955.
(4) *Ann. d'Oculist.*, 1917, p. 16.
(5) *J. Comp. Neur.*, **36**, 1923, p. 125-141.
(6) *Amer. J. Ophtalmol.*, **17**, 1934, p. 892-915.
(7) Des vésicules correspondraient, si cette hypothèse est exacte, à des sections transversales de certaines ramifications.

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Les blastèmes du mésonéphros possèdent une réactivité durable à l'action inductrice exercée par l'uretère primaire; démonstration expérimentale chez les Amphibiens anoures.* Note de MM. **Roger Cambar** et **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Maurice Caullery.

Chez les Anoures, l'uretère primaire induit la morphogenèse du mésonéphros ([1]). Nous sommes bien renseignés sur la période embryonnaire exacte pendant laquelle, dans les conditions normales, se manifestent l'action inductrice urétérale et la réactivité (ou compétence) des blastèmes. Au contraire, nos connaissances sont nulles en ce qui concerne la persistance éventuelle, chez l'embryon âgé, de l'activité de l'un ou l'autre des deux facteurs morphogènes. Cette ignorance a pour cause principale des difficultés d'étude expérimentale pratiquement insurmontables. Il serait nécessaire, en effet, tout en respectant les relations topographiques normales, de mettre en contact les deux qualités de tissus : inducteur et compétent, l'un ou l'autre étant prélevé sur un individu jeune et greffé sur un individu plus âgé, ou *vice versa*. Nous n'avons pas réussi à réaliser correctement de telles expériences. Remarquons que ces considérations ne sont pas particulières à l'objet de nos recherches, mais peuvent être étendues à presque tous les domaines de l'embryologie expérimentale.

Nous avons recherché, dans ce travail, la durée de la compétence des blastèmes mésonéphrétiques. Grâce à un artifice expérimental qui respecte d'une manière absolue l'intégrité de la région mésonéphrétique présomptive, nous avons réussi à retarder pendant plusieurs jours l'édification de l'uretère primaire inducteur au niveau des blastèmes mésonéphrétiques, restés intacts en situation typique. Ainsi sont mis en contact des blastèmes « âgés » avec l'uretère primaire normal, nouvellement développé. On peut donc éprouver la conservation de la compétence de ces blastèmes au-delà des étroites limites de temps à l'intérieur desquelles cette dernière se manifeste dans les conditions normales.

Matériel et méthodes. — Nous utilisons des embryons de Crapaud commun (*Bufo bufo* L.), au stade de bourgeon caudal (60 h après la fécondation, stade II_{13}) ([2]). Température constante d'élevage, 20°. Par soulèvement d'un lambeau d'ectoblaste de forme rectangulaire, nous atteignons le blastème de l'uretère primaire, lequel commence à s'étirer, par migration de ses cellules en direction du rectum. Ce blastème est soigneusement décollé de la masse endoblastique, puis enlevé. Mais, à la condition de ne pas léser, en cours d'opération, la région de l'embryon située immédiatement au-delà de l'extrémité postérieure du blastème, quelques cellules

blastématiques terminales échappent toujours à l'ablation et sont conservées intactes. En effet, un petit nombre de cellules du blastème, non groupées et disposées sans ordre, précèdent la masse cellulaire compacte du blastème pendant l'étirement de ce dernier. Elles constituent ce que nous appelons la languette cellulaire sub-blastématique. Le nombre de ces cellules, désormais isolées en situation typique, est variable, mais peut être évalué à 50-70 en moyenne. Elles poursuivent leur migration, selon des modalités qui feront l'objet d'un travail ultérieur. Au terme de cette migration, elles subissent de nombreuses divisions. Elles édifient ainsi, tardivement, un fragment d'uretère primaire situé au niveau des blastèmes mésonéphrétiques, lesquels sont restés quiescents, indifférenciés, puisque privés de leur inducteur.

Résultats. — Chez les larves normales âgées de 8 jours, le mésonéphros est nettement différencié. Les premiers tubes sont édifiés et leur lumière centrale est déjà importante. Chez les larves opérées, âgées de 13 jours (soit 10 jours après l'opération), le mésonéphros est absent du côté de l'ablation du blastème urétéral. Néanmoins, exceptionnellement, on peut distinguer, chez certaines larves, un petit nodule mésonéphrétique. En fait, 85-90 % des animaux opérés ne possèdent pas encore de mésonéphros. Ceux qui en sont pourvus (10-15 %) avaient conservé, à l'issue de l'opération, un nombre plus important de cellules terminales du blastème. La conséquence fut la formation plus rapide d'un fragment d'uretère inducteur au niveau des blastèmes compétents. En effet, si, expérimentalement, nous augmentons graduellement le nombre des cellules du blastème laissées en place normale, nous provoquons le développement de nodules mésonéphrétiques, mais avec un retard de plus en plus réduit.

Vingt jours après l'opération, 50 % des larves ne possèdent pas encore de formations mésonéphrétiques différenciées. Mais 30-35 jours après l'opération, toutes les larves sont pourvues d'un petit mésonéphros. L'édification d'un fragment d'uretère primaire est donc devenue générale.

Ces résultats montrent que les cellules terminales du blastème urétéral possèdent un remarquable pouvoir de migration et de multiplication. Elles sont capables, même en très petit nombre, d'édifier un fragment assez important d'uretère primaire en situation typique. La différenciation d'un nodule mésonéphrétique, l'étendue de ce dernier, prouvent l'existence et l'importance de leur capacité morphogène. Mais, en outre, la formation longuement différée d'un mésonéphros est, de toute évidence, le témoignage de la persistance durable de la compétence des blastèmes mésonéphrétiques restés quiescents jusqu'au moment de l'apparition tardive de l'inducteur. A ce moment, les blastèmes primaires du mésonéphros sont augmentés du matériel cellulaire normalement générateur des unités excrétrices secondaires.

Ainsi, la réactivité des blastèmes mésonéphrétiques à l'inducteur urétéral, normalement apparue chez la larve âgée de 6 à 8 jours, peut persister encore chez la larve âgée de 20 et même 25 jours. 15-20 jours constituent donc la durée maximum de la persistance de la réactivité des blastèmes que nos expériences nous permettent de mesurer, sans pouvoir encore en fixer la limite exacte. Observons que cette durée correspond à peu près à la moitié de la durée normale de la vie larvaire, ce qui est considérable, inattendu, et très différent de ce que nous connaissons déjà chez les Amphibiens (compétence neurale en particulier).

(1) R. CAMBAR, *Bull. Biologique*, **82**, 1948, p. 214-285.

(2) R. CAMBAR et J.-D. GIPOULOUX, *Table chronologique du développement du Crapaud commun* [*Bull. Biol.*, 1956 (sous presse)].

ENTOMOLOGIE. — *Remarques sur les facteurs conditionnant le choix par les Abeilles* (Apis mellifica *L.*) *des plantes leur fournissant du pollen.* Note de M. **JEAN LOUVEAUX**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La récolte du pollen par les Abeilles peut facilement être étudiée au moyen d'un appareil déjà décrit sous le nom de « trappe à pollen » qui permet d'établir dans de bonnes conditions le spectre des plantes visitées par chaque colonie d'un rucher.

On constate au sein d'un même rucher que des colonies voisines présentent souvent des récoltes fort différentes par leur nature botanique. Nous avons recherché l'origine de ces variations et leur signification pour les colonies.

L'analyse hebdomadaire des récoltes a été faite par triage des pelotes de pollen et identification sous le microscope des différents constituants. Dans certains cas on s'est contenté de numérations sous le microscope à partir de préparations obtenues en mettant en suspension dans un milieu convenable une partie aliquote de la récolte à analyser.

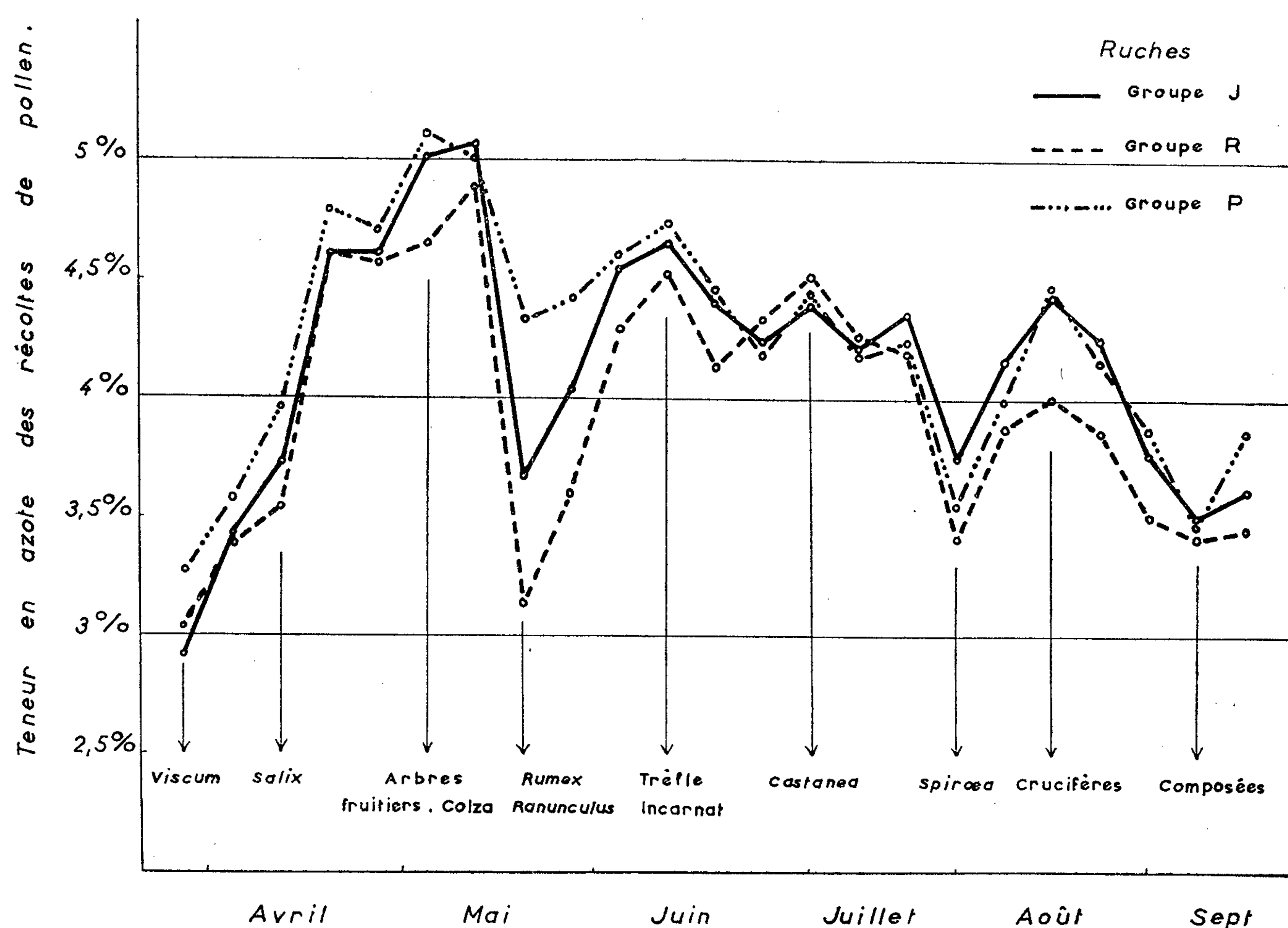
Par ailleurs, dans le but d'estimer la valeur alimentaire des différents pollens, nous avons soumis, soit des récoltes totales soit des pollens purs obtenus par triage, au microdosage de l'azote total par la méthode de Kjeldahl. Le pollen étant la seule source de protides de la ruche, il nous a paru en effet très intéressant d'y doser l'azote, sa teneur en cet élément pouvant constituer un test significatif de sa valeur alimentaire.

Au cours d'essais réalisés en 1955 nous avons comparé entre eux trois groupes de ruches d'origines géographiques différentes (groupe P, Bouches-du-Rhône; groupe J, Jura; groupe R, Indre) amenées au laboratoire au cours de l'hiver 1954-1955. Nous voulions rechercher si la variation quali-

tative des récoltes de pollen est en rapport avec cette origine et si l'on peut retrouver à l'intérieur d'un groupe de ruches de même origine des préférences communes pour certains pollens.

Nous avons effectivement constaté que certaines variations qualitatives sont moins fortes à l'intérieur d'un groupe de ruches de même origine qu'entre groupes de ruches d'origine différente. Il ne saurait toutefois être question d'une réminiscence de la flore de la localité antérieurement habitée.

La figure 1, qui regroupe les données relatives à la teneur en azote des récoltes, nous permet de constater deux faits essentiels.



1° Le taux d'azote dans les récoltes de pollen est variable. Il oscille entre moins de 3 % et plus de 5 % (ce qui est considérable) au cours de l'année apicole en fonction de la flore utilisée. On trouve les taux les plus bas en mars-avril et en septembre. Le taux le plus élevé se place en mai au moment de la floraison des arbres fruitiers et des colzas, alors que les ruches atteignent leur période d'intense développement. Il existe donc un véritable *cycle de la teneur en azote* qui est en rapport très net avec le cycle biologique de la ruche. La chute brutale mais très momentanée constatée en mai correspond à une période de très mauvais temps au cours

de laquelle les floraisons se firent plus rares tandis que les possibilités de butinage diminuaient.

Tout se passe comme si, la nature offrant aux abeilles des quantités variables de pollens plus ou moins nutritifs, elles recherchaient toujours ceux qui présentent les caractères les plus intéressants du point de vue nutritif. Lorsque le pollen est relativement rare, le choix est restreint et l'Abeille doit se contenter de pollens pauvres. Au moment des floraisons les plus importantes (mai-juin) le choix des butineuses se porte vers les sources de pollen les plus favorables. Au cours d'une période prolongée de mauvais temps (mi-mai 1955) les abeilles ont dû se contenter d'une nourriture peu azotée (*Rumex*, *Ranunculus*) et peu abondante, habituellement négligée. Il en résulte d'ailleurs une interruption notable de l'élevage.

2° Les différents groupes de ruches étudiés n'utilisant pas exactement de la même façon la flore locale, il en résulte un décalage des courbes de teneur en azote des récoltes. On constate chez certaines ruches (groupe P) une tendance très nette à rechercher les pollens les plus riches en azote, surtout au printemps. Au contraire, chez les ruches du groupe R la teneur en azote, des pollens récoltés est presque toujours en dessous de la moyenne, laquelle est sensiblement représentée par la teneur en azote des récoltes des ruches du groupe J. On constate parallèlement que les récoltes du groupe P sont plus riches en colza, arbres fruitiers, trèfles, tous pollens riches en azote que celles du groupe R où dominent des pollens tels que ceux de *Rumex* et *Ranunculus* dont la teneur en azote est particulièrement basse. Corrélativement, les ruches à régime riche sont celles qui ont donné les plus fortes étendues de couvain et qui ont présenté quantitativement les récoltes les plus importantes.

Si nous ajoutons qu'il ne nous a pas été possible de trouver une liaison nette entre la nature des pollens récoltés et certains facteurs d'ordre écologique (niveau de floraison par rapport au sol) ou spatial (territoire de butinage), nous pouvons conclure en disant que les différences qualitatives constatées dans les récoltes de pollen de ruches placées côte à côte peuvent s'expliquer par une différence dans les besoins en éléments nutritifs de ces ruches ainsi que par une adaptation à des cycles différents de présentation du pollen dans la nature. Les ruches d'origine méridionale (groupe P) ont en effet manifesté la plus grande propension à récolter très tôt et en abondance des pollens riches en azote, ce qui indique l'adaptation à un cycle précoce, alors que des ruches d'origine plus septentrionale ont montré un retard par rapport aux premières marquant ainsi leur adaptation à un rythme végétal plus tardif.

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Maturité génitale provoquée expérimentalement chez* Codonocephalus urniger (*Rudolphi*) (*Trematoda, Strigeidæ*). Note de MM. **Robert Ph. Dollfus, Jean Timon-David** et **Jacques Rebecq**, présentée par M. Louis Fage.

Un Trématode Strigéide se trouve dans la nature chez *Rana esculenta* L. et des oiseaux batrachophages. Chez les grenouilles ce parasite ne produit jamais d'œufs, mais il en produit quand il parasite l'oiseau *Ixobrychus minutus* (L.). Les auteurs ont montré expérimentalement que le déclenchement de l'activité génitale est provoqué par une élévation de température.

Rudolphi a décrit en 1819 sous le nom d'*Amphistoma urnigerum* un parasite de la Grenouille (*R. esculenta* L.) qui a été depuis cette époque bien souvent retrouvé. Dans un travail récent ([1]), l'un de nous a retracé l'historique des nombreux travaux qui se rapportent à ce Strigéide et exposé ce que l'on sait de sa distribution géographique.

Le cycle de *Codonocephalus urniger* (Rud.) est encore en grande partie inconnu : les premiers stades larvaires et les hôtes intermédiaires n'ont pas encore été observés. La forme adulte a été obtenue expérimentalement en 1949 par T. A. Ginetzinskaya ([2]) chez un Ardéiforme, *Ixobrychus minutus* (L.).

Les *Codonocephalus* encapsulés chez la Grenouille ont été considérés jusqu'ici comme des formes larvaires correspondant au stade métacercaire; c'est, notamment, l'opinion formulée par Ginetzinskaya. Cependant, l'un de nous ([1]) a fait remarquer que ces parasites sont déjà très avancés dans leur développement : ce ne sont plus des larves, mais de véritables adultes immatures; leur utérus est déjà individualisé anatomiquement, mais l'ovaire n'est pas encore fonctionnel. Ces Trématodes n'ont, pour parvenir à l'état adulte, à subir aucune métamorphose, aucune modification morphologique; il s'agit, dans ces conditions, d'un stade d'attente qui doit être précédé d'une forme métacercaire (*Tetracotyle*) encore inconnue.

Nos recherches récentes ont pleinement confirmé cette interprétation des données expérimentales : nous avons réussi à déclencher *in vitro* l'activité génitale et à provoquer l'apparition des œufs dans l'utérus.

Le matériel utilisé pour ces expériences provenait de la Réserve de Camargue (La Capelière) où nous avons recueilli un grand nombre de *Codonocephalus* chez *Rana esculenta* L. Les parasites étaient enkystés en abondance dans l'ovaire et en divers points de la musculature. La paroi des kystes a été incisée avec précaution et les *Codonocephalus* extraits placés à l'étuve (38°) dans du liquide de Ringer stérile renouvelé toutes les 12 h.

Les parasites cultivés dans ce milieu ne tardent pas à montrer une

grande activité, s'allongent et se contractent sans arrêt. Nous avons pu faire deux observations importantes :

1° Ces vers s'accouplent dans le milieu de culture et leur position a pu être dessinée; leur fixation est assez solide pour que l'aspiration à la pipette ne suffise pas à les séparer. L'un des conjoints adhère fortement à la paroi du verre, tandis que l'autre, plus contracté, semble demeurer libre.

2° L'activité génitale est déclenchée avec développement des glandes vitellogènes et apparition des œufs dans l'utérus. Un délai très court (48 h) est suffisant pour permettre la formation des œufs; ceux-ci ne sont jamais très nombreux; nous en avons dénombré par exemple, chez dix sujets : 1, 2, 2, 2, 2, 4, 5, 8, 11 et 13 respectivement; leur taille est assez irrégulière, en moyenne 106 × 65 μ. Voici quelques mesures relevées sur des individus ayant séjourné 48 h et 60 h à l'étuve : longueur totale : 4,9 à 6,47 mm; largeur : 0,66 à 0,97 mm; ventouse orale : 0,072 à 0,090 mm × 0,095 à 0,125 mm; ventouse ventrale : 0,171 à 0,190 × 0,189 à 0,225 mm; pharynx : 0,112 mm (longueur) × 0,85 mm (largeur).

Ces chiffres concordent de façon très satisfaisante avec ceux qui ont été donnés par T. A. Ginetzinskaya pour les vers obtenus expérimentalement chez *Ixobrychus minutus* (L.).

Nous pensons que le facteur déterminant dans le déclenchement de l'activité génitale *in vitro* est l'élévation subite de la température. Le liquide de Ringer utilisé dans nos expériences représente un milieu certainement très différent de celui qui est réalisé dans le tube digestif des Ardéiformes. Par ailleurs, nous avons réalisé divers essais pour tenter d'obtenir des *Codonocephalus* adultes en faisant ingérer des kystes à des poussins de *Larus argentatus michællis* Naumann, pris au nid à l'île de Riou : toutes ces tentatives de contamination ont donné des résultats négatifs; la spécificité de l'hôte paraît être assez étroite.

En conclusion, nous sommes d'avis que le cycle de *Codonocephalus urniger* comporte dans la nature trois hôtes intermédiaires : un Mollusque, un second hôte inconnu hébergeant la forme *Tetracotyle* et un hôte d'attente qui est la Grenouille.

(1) R. P. Dollfus et René Patay, *Ann. Parasitol. Hum. et Comp.*, 31, n° 3, juin 1956.
(2) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 66, n° 5, 1949.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération du pharynx de l'*Actinia equina *L.* Note de M. **Marcel Abeloos**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'ablation de la région orale d'une Actinie par une section transversale passant sous le pharynx et éliminant la totalité de cet organe peut être

suivie d'une régénération complète lorsque des filaments mésentériques subsistent dans le fragment. Un rapprochement concentrique des bords sectionnés referme la plaie et toute trace d'ouverture de la cavité peut disparaître. La régénération de la bouche détermine ensuite le rétablissement de la turgescence du fragment, qui conditionne à son tour la formation des bourgeons de tentacules régénérés.

En repérant par de petites incisions marginales la position du plan directeur, on constate que les cloisons directrices de l'individu régénéré correspondent à celles de l'individu primitif.

J'ai étudié les stades successifs de la régénération du pharynx en les reconstituant à partir de coupes histologiques sériées. La première étape est le rétablissement d'une loge directrice par la soudure des extrémités sectionnées des cloisons de l'un des couples directeurs anciens. La soudure paraît s'effectuer au niveau des bourrelets mésentériques de ces cloisons. Elle engendre une lame verticale de mésoglée bordée, vers l'extérieur de l'animal, par un épithélium endodermique banal, vers l'intérieur par un épithélium basophile indifférencié, origine du siphonoglyphe et de l'épithélium pharyngien.

Cette lame verticale, au lieu de s'accroître en direction méridienne comme une cloison endodermique, s'allonge selon un parallèle des deux côtés de la loge directrice reconstituée. Lorsque l'un de ses prolongements parvient au contact de l'extrémité d'une autre cloison ancienne, encore munie d'un filament mésentérique, — par exemple avec une autre cloison directrice ancienne, — il se soude à elle, reconstituant, de ce fait, un secteur de la paroi pharyngienne. La lame pharyngienne finit par se fermer en tube en se raccordant, par le même processus, avec les cloisons anciennes des différents secteurs, selon un ordre qui varie avec les fragments.

La faculté de reconstituer une première ébauche de paroi pharyngienne n'est pas l'apanage des cloisons directrices anciennes. Un secteur du corps dépourvu de pharynx et ne contenant pas de loge directrice peut en effet régénérer un pharynx et une bouche. Ce sont alors des cloisons principales à filaments mésentériques qui engendrent, par leur rapprochement, la première lame pharyngienne. Les cloisons directrices jouent normalement ce rôle dans les fragments qui les contiennent parce qu'elles sont les plus développées.

La soudure de cloisons voisines est un phénomène fréquemment observé dans la cicatrisation de sections transversales. Cette soudure n'aboutit pas à la formation d'une lame pharyngienne lorsqu'elle s'effectue à un niveau où les cloisons sont dépourvues de filament mésentérique.

La reconstitution du pharynx à partir des filaments septaux s'observe également dans d'autres types de régénération. Dans un individu dont on extirpe seulement un secteur du pharynx, la portion restante de l'organe

ne se referme pas sur elle-même; le secteur pharyngien manquant est reproduit en relation avec les bords des cloisons correspondantes. Dans la régénération à partir d'un secteur du corps contenant le secteur correspondant du pharynx, celui-ci demeure également ouvert, tant que de nouvelles cloisons ne se sont pas développées dans le secteur régénéré.

Ainsi, la structure circulaire et la symétrie axiale du pharynx ne sont pas réalisées d'emblée dans la régénération totale de cet organe et ne sont pas rétablies par autorégulation du fragment restant dans sa régénération partielle.

D'autre part, le pharynx régénéré n'est pas une invagination ectodermique. Il ne provient pas non plus de la transformation d'une cloison endodermique, comme l'a affirmé A. P. Hazen (1). L'épithélium pharyngien dérive de l'épithélium des filaments mésentériques, qui possède la même structure histologique. Comme l'a soupçonné T. A. Stephenson (2), l'épithélium pharyngien et l'épithélium mésentérique constituent un même système histogénétique, distinct des systèmes ectodermique et endodermique. Il semble que, chez l'adulte, ces trois systèmes soient incapables de s'engendrer mutuellement.

En résumé, le pharynx régénéré ne provient pas de l'ectoderme, mais des filaments mésentériques de l'Actinie. La première ébauche pharyngienne naît de la soudure des bords de cloisons anciennes sectionnées. Le tube pharyngien ne se ferme que secondairement; ses différents secteurs sont morphogénétiquement indépendants.

(1) *Arch. f. Entw. Mech.*, 14, 1902, p. 592.
(2) *British sea anemones*, London, 1928-1935.

GÉNÉTIQUE. — *Sur une nouvelle anomalie* (E) *de* Rana temporaria *L* : *Ectrodactylie, torsion de la queue et pupille claire.* Note de M. **Jean Rostand**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans un lot de têtards de Grenouille rousse (*Rana temporaria*) provenant d'une ponte récoltée en mars dernier à Meudon (Seine-et-Oise), dans l'étang de l'Ursine, j'ai constaté la présence d'une anomalie à expression très variable, qui porte principalement sur la structure des membres et peut aller depuis la suppression d'un orteil (*ectrodactylie*), jusqu'à l'atrophie du pied, et même, exceptionnellement, du membre tout entier (*ectromélie*).

L'anomalie est presque toujours bilatérale. Souvent, les membres antérieurs sont, eux aussi, affectés, mais, en général, ils sont moins profondément modifiés que les membres postérieurs.

Voici, pour quelques individus, les nombres respectifs des orteils et des doigts (5-5, 4-4 chez les sujets normaux) :

1-2, 3-4; 2-2, 3-3; 2-2, 4-4; 3-3, 2-3; 3-3, 3-3; 3-3, 4-4; 4-4, 4-4.

Les membres sont parfois déformés ou tordus; les orteils (ou les doigts), unis entre eux (*syndactylie.* ou déviés (*clinodactylie*).

En outre, un bon nombre des têtards anormaux (39 sur 63) présentent une torsion très caractéristique, soit vers la droite, soit vers la gauche, de la base de la queue.

Enfin, la plupart d'entre eux montrent une coloration sensiblement plus claire que la normale, et tirant sur le gris; chez ces animaux partiellement dépigmentés, la pupille de l'œil apparaît comme un trou clair dans l'iris.

Ces trois caractères anormaux (ectrodactylie, torsion de la queue, dépigmentation partielle) sont, d'ailleurs, dans une large mesure, indépendants les uns des autres : certains sujets peuvent avoir des membres très défectueux sans que leur queue soit tordue, ou que leur pupille soit claire.

Le nombre des sujets examinés n'a pas dépassé 63, car la plus grande partie de la ponte avait été malheureusement détruite : il est probable que tous les œufs de cette ponte eussent donné naissance à des anormaux.

Même sous sa forme la plus accentuée (pieds en moignons, membres postérieurs raccourcis ou atrophiés), l'anomalie n'affecte guère la vitalité des larves, qui se déplacent très activement dans l'eau, et se nourrissent abondamment. Peut-être, cependant, la mortalité est-elle un peu plus élevée que dans les lots témoins.

Passé la métamorphose, les sujets gravement affectés ne peuvent être maintenus en vie que par gavage, étant quasiment incapables de capturer les moucherons (Drosophiles) dont on les approvisionne. Ces animaux, dans l'état de nature, seraient certainement voués à périr promptement; l'anomalie est donc létale sous sa forme extrême.

Les déformations des membres (ectrodactylie, syndactylie) et la torsion de la queue peuvent être provoquées artificiellement par l'action de certaines substances chimiques, telles que la trypaflavine (1); mais on a lieu de penser que l'anomalie ici décrite relève d'une cause interne, ou génétique, puisque, d'une part, elle se retrouve à un degré variable chez tous les individus nés d'une même ponte, et que, d'autre part, chez un très grand nombre de larves issues de pontes venant du même étang, on a pu constater l'absence de toute anomalie.

Cette ectrodactylie génotypique (*anomalie* E) ne doit donc pas être confondue avec l'ectrodactylie que j'ai déjà signalée (2) dans certaines populations de Grenouilles rousses, et qui est strictement *phénotypique*, ainsi que j'ai pu m'en assurer en faisant reproduire des mâles et des femelles

à quatre orteils et en obtenant de ces unions des produits parfaitement normaux.

D'après Smallcombe, la torsion de la queue serait quelquefois associée, chez la Grenouille rousse, à la dépigmentation totale ou albinisme; il se demande si cette torsion est déterminée par le gène d'albinisme lui-même, ou par un autre gène, dominant et à manifestation irrégulière (3).

Peut-être faut-il rapprocher l'ectrodactylie E de l'ectromélie bithoracique que K. Ponse a signalée chez le Crapaud ordinaire (*Bufo bufo*), et qui, d'après elle, serait une mutation dominante, en rapport avec une déficience chromosomique survenue « dans la souche même de toute la lignée sexuelle » de la femelle à descendance anormale (4).

(1) J. Rostand, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1950, p. 915.

(2) J. Rostand, *Les Crapauds, les Grenouilles et quelques grands problèmes biologiques*, Gallimard, 1955.

(3) *Albinism in Rana temporaria* (*Journal of Genetics*, décembre 1949).

(4) *Revue suisse de Zoologie*, 48, n° 18, 1941.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la formation* in vitro *des hormones thyroïdiennes.* Note de MM. **Serge Lissitzky** et **Willy Krotemberg**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

A la suite de von Mutzenbecher (1), Harington et Pitt-Rivers (2) ont montré que l'incubation de 3.5-diiodotyrosine (DIT) à pH 7,8 et en milieu aérobie conduisait à la formation de thyroxine avec un rendement faible (0,75 % en 16 jours). L'addition d'eau oxygénée ou d'iode métallique conduit au même rendement en 15 h, alors que l'incubation à 90-100° et pH 10 avec extraction continue par le butanol le porte à 4 %. L'augmentation du rendement s'accompagne d'une destruction plus importante de la DIT initialement présente : cette destruction passe de 26 à 42 %. Le mécanisme invoqué pour la synthèse de la thyroxine fait état de la condensation oxydative de 2 mol de DIT avec perte du chaînon alanyl de l'une d'elles. Ce mécanisme hypothétique n'a jamais reçu de confirmation expérimentale directe; en particulier le devenir du chaînon alanyl en fin de réaction n'a pas été défini avec une précision suffisante (3), (4). Des recherches personnelles en cours de publication nous ont montré que le 3.5-diiodo-1.4-dihydroxybenzène (orthodiiodohydroquinone = IHQ), sa quinone ou un composé voisin pouvait être individualisé dans certaines conditions par chromatographie sur papier d'extraits de glandes thyroïdes de rats ayant reçu de l'iode radioactif. Ce composé ou le dérivé monoiodé, constituant un des éléments de la molécule des hormones thyroïdiennes,

nous avons été conduits à nous demander s'il pouvait participer à leur formation *in vitro* en se condensant à la DIT. Le rôle de H_2O_2 et de I_2 dans les expériences précédentes serait alors d'oxyder une partie de la DIT mise en œuvre pour conduire à l'agent actif de la condensation, le IHQ ou un corps voisin. L'intervention de cet intermédiaire dans la synthèse des hormones thyroïdiennes permettrait en outre de comprendre le mécanisme de la biogénèse de celles-ci au sein de la thyroglobuline, mécanisme obscur que la condensation de deux restes de DIT inclus dans une chaîne peptidique n'explique pas précisément. Nous avons cherché à vérifier comme suit la validité de notre hypothèse : à 4,5 μM de DIT dissoute dans 4 ml de tampon phosphates 0,1 M de pH 7,8 on ajoute 0,2 ml d'une solution de DIT marquée par I^{131} (40 μg d'activité spécifique 1,5 μC/ μg) et 4,5 μM de IHQ [5]. Le mélange est placé dans un thermostat à 38° avec agitation continue et barbotage de O_2 (95 %) + CO_2 (5 %). 20 μl sont prélevés au bout de 16, 40 et 112 h et chromatographiés en amylol tertiaire saturé de NH_4OHN, puis radioautographiés. Cet essai (I) est comparé à l'incubation de la DIT seule (II), de DIT + I_2 (III) (en quantité correspondante à celle contenue dans IHQ), de DIT + H_2O_2 (IV) (0,5 équiv. atom. d'O) de DIT + orthodiiodobenzoquinone (V). Les radioautogrammes de I et V montrent la présence de nombreuses taches radioactives dont certaines ont été identifiées à celles des iodures, de la thyroxine, de la 3.5.3'-triiodothyronine, de la DIT (chromatographie bidimensionnelle) et de l'orthodiiodobenzoquinone. Trois autres composés n'ont pas encore été caractérisés avec certitude : deux pourraient être les dérivés acétiques des hormones thyroïdiennes.

Sur le plan quantitatif, 12,1 % de la radioactivité initiale de la DIT sont retrouvés dans les iodures, 1 % dans la thyroxine, 0,5 % dans la 3.5.3'-triiodothyronine et 1,6 % dans une tache de R_f légèrement supérieur à celui de cette dernière, coïncidant en une dimension, mais non en deux, avec celle de son dérivé acétique. La comparaison avec les essais II, III, IV montre que seul l'essai IV en présence de H_2O_2 conduit à une formation appréciable de thyroxine mais avec un rendement plus faible que dans I (0,5 %). Le rendement pour III (+ I_2) est encore plus faible. L'activité de IHQ n'est donc pas due à l'iode libéré durant l'incubation ni aux propriétés oxydantes du composé dont le E'_0 est bien inférieur à celui de H_2O_2. Si l'on admet l'existence de IHQ dans les extraits thyroïdiens et sa formation par oxydation de la DIT mise en évidence par des expériences utilisant le système acide ascorbique — SO_4Fe—O_2 [6], on comprend les raisons de l'augmentation du rendement en thyroxine par incubation de DIT à 90-100° en présence de fortes quantités de H_2O_2. La DIT paraît donc être le précurseur de l'orthodiiodohydroquinone à laquelle peut être attribuée un double rôle : 1° comme agent de condensation avec les iodo-

tyrosines pour donner les iodothyronines, selon un mécanisme qui pourrait être l'inverse de la rupture de la molécule de thyronine par la polyphénoloxydase ([7]); 2° comme transporteur actif de l'iode. En effet, l'iode de IHQ s'échange très rapidement avec le radioiode et est capable d'ioder la tyrosine en mono- et en diiodotyrosine. L'identité de IHQ avec le composé inconnu trouvé par Taurog, Potter et Chaikoff ([8]) dans les préparations de particules thyroïdiennes doit être envisagée.

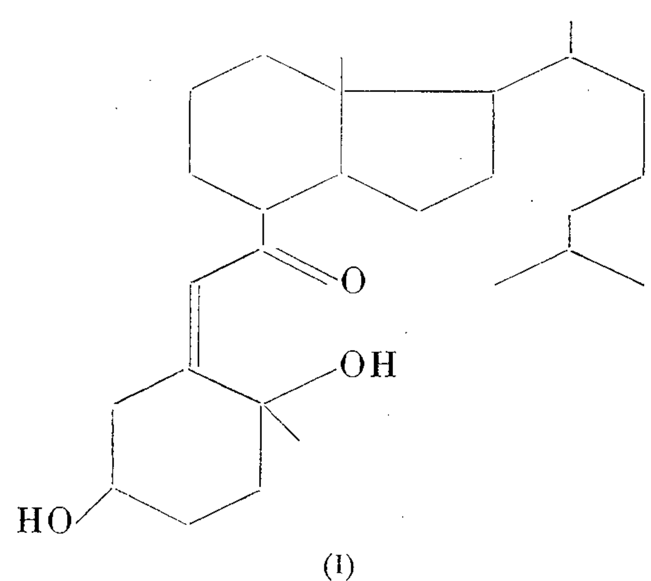
([1]) *Z. physiol. Chem.*, **261**, 1939, p. 253.
([2]) *Biochem. J.*, **39**, 1945, p. 157.
([3]) T. B. Johnson et L. B. Tewkesbury, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **28**, 1942, p. 73.
([4]) C. R. Harington, *J. Chem. Soc.*, **193**, 1944.
([5]) P. Block et G. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 1070.
([6]) S. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod et B. B. Brodie, *J. Biol. Chem.*, **208**, 1956, p. 731.
([7]) S. Lissitzky, S. Bouchilloux et E. Kertesz, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **38**, 1956, p. 35.
([8]) A. Taurog, G. D. Potter et I. L. Chaikoff, *J. Biol. Chem.*, **213**, 1955, p. 119.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formes énolique et calcique de la « cétone 250 » d'activité antirachitique supérieure à celle du calciférol-3.* Note de M. **Yves Raoul**, Mlle **Noëllie Le Boulch**, MM. **Christian Baron**, **René Bazier** et Mme **Andrée Guerillot-Vinet**, présentée par M. René Fabre.

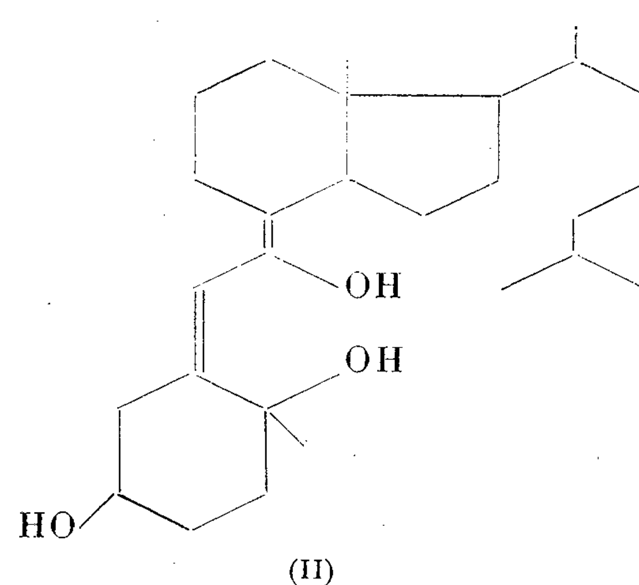
La « cétone 250 », nouvelle substance antirachitique existant chez les végétaux et les animaux, est énolisable en présence de traces de chaux et peut retenir un atome de calcium par molécule. Sous cette forme, l'activité antirachitique est décuplée et dépasse celle des vitamines D classiques.

Dès nos premières recherches sur l'activation antirachitique sans irradiation du cholestérol ([1]) nous avons signalé l'obtention de deux formes réversibles du même corps : l'une rapidement extractible par l'éther en milieu acide et présentant dans ce solvant un spectre ultraviolet avec maximum à 250 mμ, l'autre lentement extractible en milieu alcalin légèrement calcique ([2]) dont le maximum d'absorption est situé à 265 mμ. Cette particularité a un double intérêt : l'un prévisible est de faciliter la purification de la substance active synthétique ou naturelle ([3]) et l'autre inattendu, d'exalter considérablement l'activité antirachitique. Ayant récemment assigné la structure (I) au composé actif extrait en milieu acide ([4]), nous apportons ici les arguments en faveur de la structure isomère énolique (II) qu'il convient d'envisager pour le composé extrait en milieu alcalin. Les systèmes diéniques 5,7 et les absorptions ultraviolettes importantes autorisent la représentation *trans* des corps étudiés.

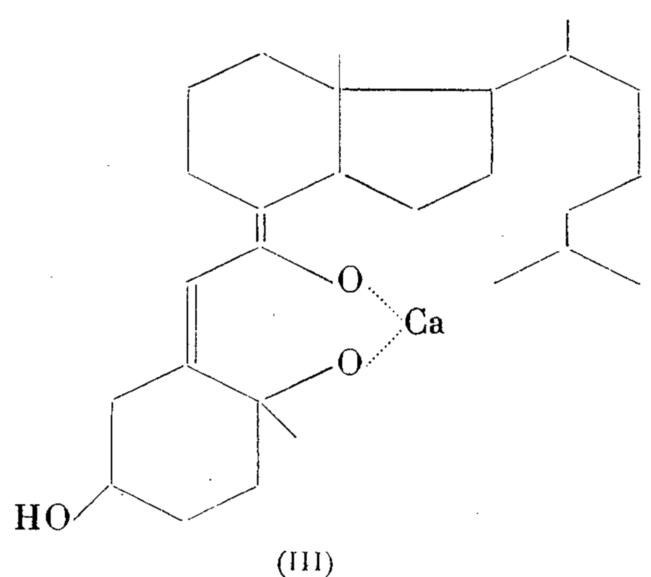
1. *Conditions d'énolisation.* — La transformation de la « cétone 250 » en sa forme énolique jugée par l'effet bathochrome sur le spectre ultraviolet, précédemment signalé, se produit en milieu alcalin, par exemple en diluant une solution de la « cétone 250 » dans la potasse méthanolique à 5 % avec 20 volumes d'*eau distillée.* La forme énolique n'est pas extractible dans ces conditions par les solvants habituels et se transforme progressivement (spectre ultraviolet λ_{max} à 290 mμ). La pyridine, solvant énolisant bien connu, permet aussi l'énolisation en 15 mn à chaud. Dans tous les cas, les acides provoquent le retour de la forme énolique à la « cétone 250 ».



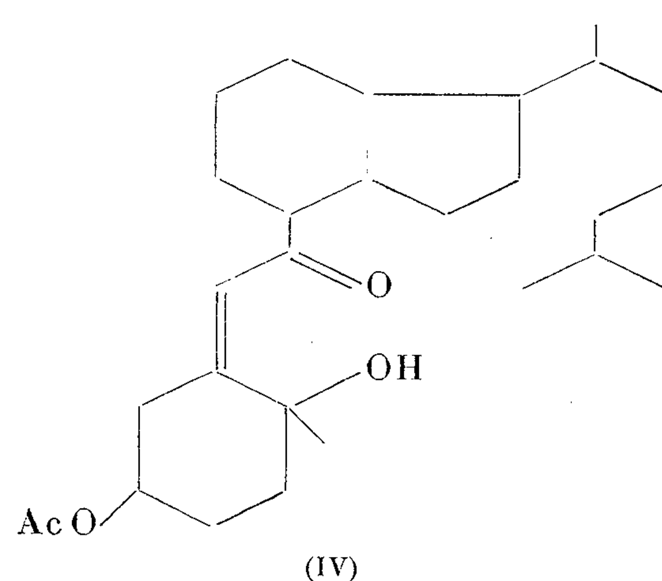
(I)



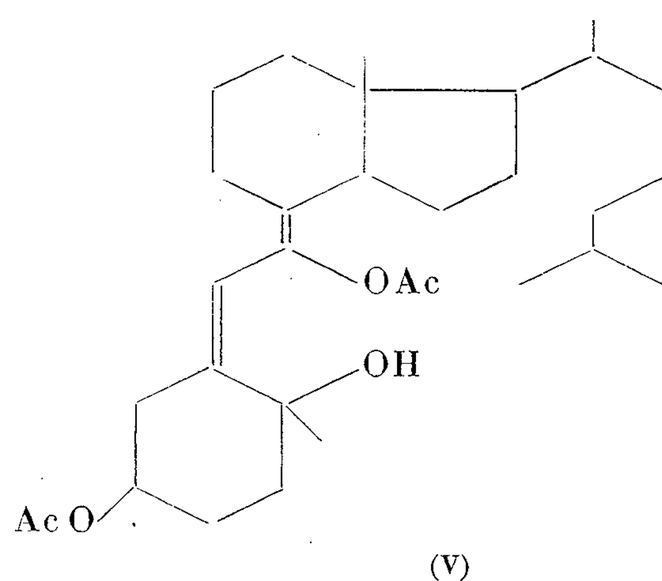
(II)



(III)



(IV)



(V)

2. *Extractibilité de la forme énolique par l'énolate calcique.* — Si, dans l'expérience décrite plus haut, on dilue la solution méthanolique alcaline par 20 volumes *d'eau du robinet*, on peut extraire lentement la forme énolique dans l'éther ou le benzène avec entraînement électif de traces de calcium ([5]). L'addition de proportions variables de divers dérivés calciques à l'eau distillée alcalinisée a montré que la chaux libre est seule efficace, les sels de calcium n'entraînant qu'un accompagnement irrégulier de métal ([6]). La chaux permet au contraire la saturation d'une molécule de forme énolique par un atome de calcium. Les oxydes de baryum, strontium, fer ou cuivre ne sont pas utilisables, mais la magnésie permet l'extraction sans toutefois accompagner la forme énolique en proportion notable. Cette dernière méthode rejoint le procédé général d'énolisation par la magnésie en milieu éthéré saturé d'eau de Grignard et Savard ([7]). Dans ce cas, le métal reste lié à la forme énolique en raison de la réduction de la phase aqueuse. En somme, l'extractibilité de la forme énolique de la « cétone 250 » à partir d'un milieu aqueux est très particulièrement provoquée par la chaux et est maxima pour l'énolate calcique. On peut d'ailleurs obtenir les énolates de calcium et de magnésium, sans extraction, en filtrant une solution de « cétone 250 » dans le tétrachlorure de carbone sur une colonne de chaux éteinte ou de magnésie.

3. *Structures de la forme énolique et de l'énolate.* — Sur la base de la structure (III) on obtient la formule élémentaire $C_{27}H_{44}O_3Ca$ (théorique %, C 71,05; H 9,64; Ca 8,78; trouvé %, C 70,65; H 9,81; Ca 8,83). Les conditions d'acétylation apportent un argument important en faveur de la structure (II) où l'hydroxyle énolique est facilement acétylable. En effet, par l'anhydride acétique dans la pyridine pendant 12 h à 0°, la « cétone 250 » (I) fournit un monoacétate huileux (IV) tandis que la forme énolique (II) donne directement un diacétate (V) (F 46°) identique au diester obtenu à partir de la « cétone 250 » traitée par l'anhydride acétique dans la pyridine, mais pendant 2 h à chaud. La fonction alcool tertiaire en 10, peu réactive, n'est pas estérifiée dans ces conditions.

Le titrage de la fonction énol par le chlorure d'iode à 0°, suivant la méthode de Gero ([8]), donne des valeurs de l'ordre de 0,01 % pour la « cétone 250 », 10 à 25 % pour la forme énolique et 80 à 95 % pour l'énolate calcique. Il semble donc que le calcium stabilise fortement la forme énolique, tout au moins dans les conditions de ce dosage. L'énolate présente un maximum d'absorption à 265 mμ dans l'éther ($\varepsilon = 19\,600$) et à 262 mμ dans l'alcool ($\varepsilon = 21300$) au lieu de 250 mμ ($\varepsilon = 22\,000$) dans ces solvants pour la « cétone 250 ». Cet effet bathochrome est normal quoique assez important ici. Dans l'infrarouge, la bande à 1680 cm^{-1} caractéristique de la cétone disparaît dans le cas de la forme énolique où l'on trouve par contre une bande faible due au C=C énolique à 1620 cm^{-1} environ.

4. *Activité antirachitique de la forme énolique et de l'énolate.* — Sur le Rat et le Poulet, la forme énolique titre en moyenne 40 000 U. I./mg, comme le calciférol-3 au lieu de 4 000 U. I./mg pour la « cétone 250 » non énolisée. L'énolate calcique, sur le Poulet, présente une activité antirachitique un peu supérieure à 40 000 U. I./mg. Or, à poids égal, il y a dans le cas de la forme énolique et de l'énolate calcique, respectivement 8 et 16 % moins de molécules que dans celui de la vitamine D_3. L'énolate calcique en particulier a donc bien une activité supérieure au calciférol-3, d'autant plus que les conditions d'administration *per os* peuvent altérer une substance aussi réactive.

En conclusion, la « cétone 250 » est aisément énolisable et la stabilité relative de l'énolate calcique offre la possibilité d'un transport éventuel de calcium d'un milieu aqueux neutre ou alcalin vers les lipides, c'est-à-dire dans les conditions de l'absorption intestinale.

Cependant, seules des recherches ultérieures pourront décider du rôle respectif des facteurs antirachitiques nouveaux et anciens, non seulement dans l'absorption du calcium, mais dans diverses fonctions reconnues des vitamines D.

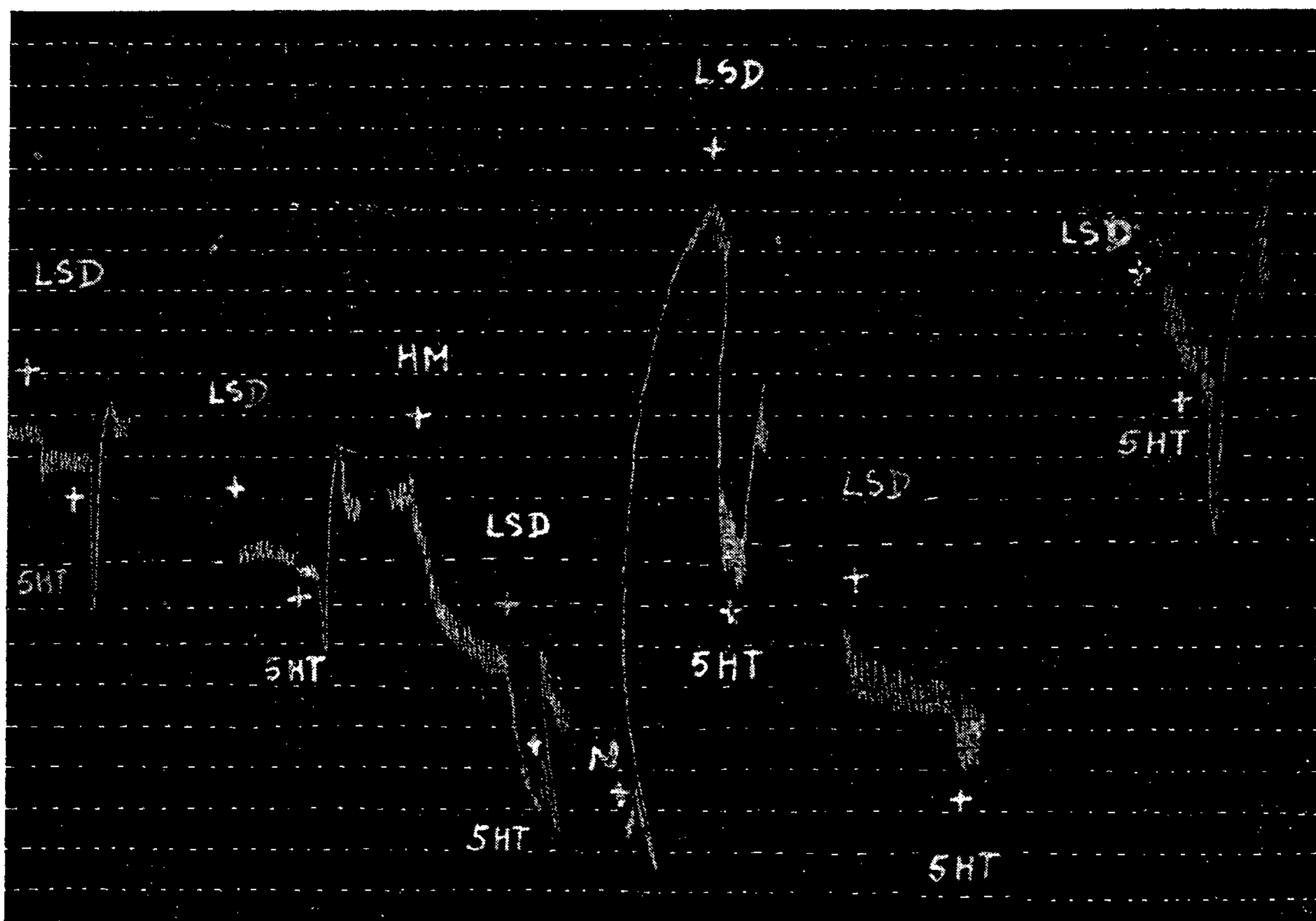
(1) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1439.
(2) Cette forme était désignée par « 8_3 » dans les publications antérieures.
(3) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 495 et séance du 19 mai 1956.
(4) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1882.
(5) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2493.
(6) *Voeding*, **16**, 1955, p. 547.
(7) *Comptes rendus*, **179**, 1924, p. 1573.
(8) *J. of Org. Chem.*, **19**, 1954, p. 470.

PHARMACOLOGIE. — *Analyse des effets exercés par la sérotonine sur le duodénum isolé de Rat.* Note de Mlle **Jeanne Lévy** et Mme **Estera Michel-Ber** (1), présentée par M. Léon Binet.

Sur le duodénum isolé de Rat une action biphasique de la sérotonine peut être régulièrement mise en évidence. Le caractère adrénergique de la phase dépressive a pu être établi. L'hypothèse d'un point d'attaque situé au niveau des fibres post-ganglionnaires adrénergiques est émise.

Sur le duodénum isolé de Rat (2) la sérotonine (5 HT) à des concentrations variant de $2{,}5.10^{-7}$ à 1.10^{-5} provoque, le plus généralement, une action spasmogène plus ou moins importante. Cependant, sur certaines préparations (5 % environ) on peut observer une action biphasique, dépressive puis contracturante qui, qualitativement, est comparable à celle qu'exercent sur les mêmes préparations, les excitoganglionnaires.

Cette action peut être retrouvée plus régulièrement (50 % environ) si le duodénum isolé, avant l'administration de 5 HT, a été mis en contact 1 mn avec le diéthylamide de l'acide lysergique (LSD) qui peut être considéré ([3]) comme un antagoniste de l'action musculaire que la sérotonine exerce sur des récepteurs particuliers (tracé). Elle est retrouvée dans presque tous les cas (90 %), si le duodénum a été laissé en contact 1 mn avec du sulfate d'atropine ($1,25.10^{-8}$) avant l'administration de LSD et de 5 HT.



Duodénum isolé de Rat maintenu en survie dans 40 cm³ de Tyrode.

En 5HT administration de 100 µg de sulfate double de 5-hydroxytryptamine-créatinine.
» LSD » 2 µg de diéthylamide de l'acide lysergique.
» HM » 400 µg de dibromure d'hexaméthonium.
» N » 3000 µg de chlorhydrate de nicotine.

Nous nous limitons dans cette Note à l'analyse de la phase dépressive de l'action biphasique provoquée par 5 HT. Elle présente les caractères suivants :

1° Elle est renforcée par de faibles doses de sulfate d'atropine ($1,25.10^{-8}$) aux dépens de la phase spasmogène;

2° Elle est supprimée par le chlorhydrate d'yohimbine à la concentration de $1,5.10^{-5}$ qui supprime l'action dépressive provoquée par l'adrénaline;

3° Elle n'est pas supprimée par le dibromure d'hexaméthonium (10^{-5})

et par l'iodure de tétraéthylammonium (5.10^{-4}) employés aux concentrations qui abolissent les effets des excitoganglionnaires;

4° Elle est supprimée par de fortes concentrations de chlorhydrate de nicotine ($7,5.10^{-5}$) (tracé) et d'iodure de phénoxycholine ($2,5$ à 5.10^{-5}).

Le caractère adrénergique de la phase dépressive semble établi puisque l'yohimbine la supprime. Les remarques suivantes peuvent être faites au sujet de son mécanisme :

a. l'absence d'effet de l'hexaméthonium et du tétraéthylammonium exclut la possibilité d'un point d'attaque sur les récepteurs de la cellule ganglionnaire qui sont atteints par les excitoganglionnaires;

b. sa suppression, par de fortes concentrations de nicotine et de phénoxycholine ne modifiant pas l'action de l'adrénaline et de la noradrénaline, ne plaide pas en faveur d'un effet direct sur les récepteurs musculaires adrénergiques;

c. sa suppression par de fortes concentrations de nicotine et d'iodure de phénoxycholine, substances dépolarisantes, nous incite à émettre l'hypothèse que la sérotonine exerce, sur le duodénum de Rat, en dehors d'une action spasmogène, supprimée au moins partiellement, par le diéthylamide de l'acide lysergique, une action dépressive ayant son point d'attaque situé au niveau des fibres post-ganglionnaires adrénergiques. Cette hypothèse est en accord avec celle formulée par Rocha E Silva et coll. (4) qui admettent une action de 5 HT sur les fibres post-ganglionnaires. Il n'est cependant pas absolument exclu que, conformément à l'hypothèse de Gaddum et Hameed (3), la sérotonine exerce ses effets au niveau de la cellule ganglionnaire elle-même, par l'intermédiaire de récepteurs particuliers.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Laja Liblan.

(2) Les mouvements intestinaux sont enregistrés suivant la technique de Magnus en utilisant les conditions expérimentales décrites antérieurement (J. Lévy et E. Micher-Ber, *J. Physiologie*, Paris, 45, 1953, p. 687).

(3) J. H. Gaddum et K. A. Hameed, *Brit. J. Pharmacol.*, 2, 1954, p. 240.

(4) M. Rocha e Silva, J. R. Valle et P. Picarelli, *Brit. J. Pharmacol.*, 8, 1953, p. 378.

MICROBIOLOGIE. — *Sur les propriétés antizymiques des sérums de cheval et de bovin précipités par du sérum de lapin anti-cheval et anti-bovin.* Note de MM. **Raoul Kourilsky**, **Rémy Richou** et Mlle **Jacqueline Schlaepfer**, présentée par M. Gaston Ramon.

Poursuivant nos recherches sur les propriétés antizymiques des sérums (1), nous avons étudié le pouvoir antigélatinolytique, vis-à-vis de la gélatinolysine présente dans les filtrats de culture du *Proteus* et de *Bacillus*

Sérums utilisés.	Quantité de sérum (cm³) capable de neutraliser 5 unités gélatinolytiques dans les filtrats de :			
	Proteus n° 1.	*Proteus* n° 2.	*B. subtilis* n° 1.	*B. subtilis* n° 2.
Sérum bovin	+1/300 —1/100	+1/3000 —1/1000	+1/3000 —1/1000	+1/5000 —1/3000
Sérum de lapin anti-bovin (4e saignée)	+1/300 —1/100	+1/800 —1/500	+1/3000 —1/1000	+1/3000 —1/1000
S. bovin au 1/10e + S. lapin anti-bovin (1 cm³) (*)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	+1/800 —1/500	+1/800 —1/500
» + » (0,5 cm³) (*)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	+1/800 —1/500	+1/800 —1/500
» + » (0,25 cm³) (*)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	+1/800 —1/500	+1/800 —1/500
» + » (0,20 ») (*)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	+1/800 —1/500	+1/800 —1/500
» + » (0,15 »)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	+1/500 —1/300	+1/500 —1/300
» + » (0,10 »)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	+1/500 —1/300	+1/500 —1/300
» + » (0,05 »)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	+1/500 —1/300	+1/500 —1/300
Sérum de cheval	+1/800 —1/500	+1/3000 —1/1000	+1/5000 —1/3000	+1/5000 —1/3000
Sérum de lapin anti-cheval (4e saignée)	+1/50 —1/30	+1/100 —1/50	+1/1000 —1/800	+1/500 —1/300
S. cheval au 1/10e + S. lapin anti-cheval (1 cm³) (*)	+1/50 —1/30	+1/500 —1/100	+1/800 —1/500	+1/500 —1/300
» + » (0,5 cm³) (*)	+1/100 —1/50	+1/300 —1/100	+1/1000 —1/800	+1/800 —1/500
» + » (0,25 cm³) (*)	+1/100 —1/50	+1/300 —1/100	+1/500 —1/300	+1/500 —1/300
» + » (0,20 ») (*)	+1/100 —1/50	+1/300 —1/100	+1/500 —1/300	+1/500 —1/300
» + » (0,15 »)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	+1/500 —1/300	+1/500 —1/300
» + » (0,10 »)	+1/100 —1/50	+1/300 —1/100	+1/500 —1/300	+1/500 —1/300
» + » (0,05 »)	+1/50 —1/30	+1/300 —1/100	1/500	+1/500 —1/300

(*) Mélanges présentant un précipité.

subtilis, des sérums de cheval et de bovin précipités par du sérum de lapin anti-cheval et anti-bovin.

Trois lapins reçoivent, en 20 jours, 10 injections de chacune 0,25 cm³ et cinq injections de chacune 0,50 cm³ de sérum de cheval dilué au 1/2. Trois autres lapins reçoivent, dans les mêmes conditions, du sérum de bovin.

Tous les animaux sont saignés avant la 1re injection, 3 jours après la 8e, 3 jours après la 13e et 5 jours après la 14e injection. Les sérums de chaque série de lapins sont mélangés.

On met en présence, dans une série de tubes, 4 cm³ de sérum de cheval ou de bovin dilué au 1/10e ou au 1/100e et des quantités variables : 1, 0,5, 0,25, 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 cm³ de sérum de lapin anti-cheval ou anti-bovin. Après 48 h de contact à l'étuve à 37°, on centrifuge les contenus des différents tubes pour les débarrasser du précipité obtenu et l'on détermine le pouvoir antigélatinolytique des liquides surnageants vis-à-vis de la gélatinolysine, présente dans les filtrats de culture du *Proteus* et du *Bacillus subtilis*, ainsi que celui des mélanges des sérums de chaque série de lapin, des sérums de cheval et de bovin.

Le tableau ci-contre résume certains des résultats obtenus.

Les sérums de bovin ou de cheval, dilués au 1/10e ou au 1/100e et additionnés de quantités variables de sérums de lapin anti-cheval ou anti-bovin, conservent leurs propriétés antizymiques, même dans les mélanges où il y a eu précipitation. Les principes antizymiques, non spécifiques, présents dans les sérums de cheval et de bovin, ne sont donc ni précipités, ni neutralisés lors de la combinaison entre ces sérums et le sérum de lapin anti-cheval ou anti-bovin. Les injections répétées de ces principes au lapin ne font donc pas apparaître d'anticorps capables de neutraliser le pouvoir antizymique de son sérum. *Ils semblent donc dépourvus de toute antigénicité.*

(1) *Voir* R. RICHOU et R. KOURILSKY, *Revue d'immunologie*, 18, 1954, p. 140 et 19, 1955, p. 361.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Pouvoir nécrosant de souches situées à la limite inférieure des rickettsies (à côté de la psittacose), sur des tissus en culture. Pouvoir neutralisant de certains sérums, action des antibiotiques.* Note de MM. **PAUL GIROUD** et **JEAN JADIN**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Sur des tissus en culture, des organes infectés de néo-rickettsies, des sérums ou des cultures de souches de passages, provoquent la nécrose cellulaire. Cette nécrose est empêchée par certains antibiotiques, par des sérums de convalescents ou de sujets vivant en pays infectés. Ce test permet de rapprocher des syndromes cliniques divers.

Les essais que nous avons faits avec le Docteur J. Resseler se rapportent

à un millier d'expériences. Ils l'ont été au Laboratoire Médical de Bukavu (Province du Kivu, Congo belge), grâce aux possibilités que nous avaient données le Service Médical du Congo belge, Directeur : Dr Thomas.

Ils avaient été faits tout d'abord pour juger du pouvoir nécrosant de cultures pulmonaires, de sérums, de sang ou d'organes humains infectés d'organismes situés à la limite inférieure des rickettsies, à côté du groupe de la psittacose et que nous avions dénommés pour simplifier néo-rickettsies.

Comme nous l'avons vu avec Giuntini au microscope électronique pour les souches X.14 et V.14, isolées par nous en 1954, ces éléments présentent une zone centrale plus condensée et une zone périphérique; ils sont plus ovalaires qu'arrondis et ont des dimensions de 200 à 300 mμ.

Pour juger d'une façon certaine la lyse ou la vacuolyse des tissus de cultures, nous avons employé une technique microscopique utilisant une coloration permettant aussi d'une façon effective la mise en évidence des agents virulents. Nous avons employé une modification de la coloration de Macchiavello utilisant la fuchsine phéniquée de Ziehl, diluée au 1/5e au lieu de la fuchsine basique. Cette modification permet d'obtenir une différenciation plus facile. Elle met en évidence d'une façon formelle les éléments de 200 à 300 mμ que nous voulions étudier et dont nous voulions voir l'action sur les tissus. Les cultures étaient réalisées sur des lames porte-objet de 9 mm de largeur. Ces lames étant fixées par des gouttes de paraffine à l'intérieur de tubes de 17 mm.

Nous avons surtout employé comme milieu, celui de Parker auquel on ajoute du sérum de cheval et de la pénicilline-streptomycine. Sur la lame étaient déposés successivement du plasma de poulet, l'explant d'embryon de 10 jours et l'extrait embryonnaire. Dans certaines expériences, le liquide de Parker a été remplacé par le liquide de Earle. Dans quelques essais, nous avons utilisé des cellules Hela, que nous devons au Docteur Delville d'Élisabethville, avec le milieu de Hanks et hydrolisat de lactalbumine. Après une culture de cinq jours, réalisée presque exclusivement en tubes roulant, nous mettions en contact nos sources de virus et les cellules sensibles.

Des examens sont faits systématiquement 24, 48, 72, 96 et 120 h après le contact avec le produit examiné. A ce moment, les lames sont séchées, fixées et colorées au Macchiavello modifié. Comme nous l'avons dit, nous avons employé, soit le produit virulent au moment de l'isolement avant tout passage sur culture, soit ce produit virulent après passage en culture pulmonaire. Cette comparaison était faite afin de pouvoir éliminer sans discussion la possibilité d'une interférence due à un virus pulmonaire spontané de souris pouvant avoir un pouvoir nécrosant pour les cultures de tissus.

Types d'affections considérées. — 1° Maladies à rechutes, caractérisées surtout par des lésions pulmonaires et vasculaires. Le virus provoque très rapidement la lyse cellulaire. Bien entendu, cette lyse apparaît plus ou moins rapidement suivant la quantité de virus utilisée. La lecture de la réaction est faite dans le temps et non à une époque déterminée. Il s'agit donc d'une véritable réaction cinétique qui permet de juger sur des tissus vivants le pouvoir nécrosant d'une souche, puis dans un deuxième temps, d'inhiber ou de permettre la culture cellulaire par adjonction de sérum ou d'antibiotique, et enfin de juger de la prolifération possible d'éléments virulents à la limite de la visibilité. Elle nous a permis de voir que des sérums d'Européens nouvellement arrivés d'Europe ne neutralisaient en aucune façon les virus utilisés. Que par contre, certains sérums d'Africains avaient un haut pouvoir neutralisant.

D'autre part, nous avons pu constater que des sérums expérimentaux de contrôle, comme ceux que nous devons aux Docteurs Delville d'Élizabethville et Gear de Johannesburg, et se rapportant à des sérums antipolimyélitiques de divers types, ne neutralisent pas ces souches tout comme les sérums de lapin anti-Columbia-SK dont nous sommes redevables au Professeur Ciaccio de Milan.

Des antibiotiques du groupe auréomycine, terramycine, chloramphénicol, neutralisent la souche et empêchent la lyse cellulaire.

2° Le virus isolé de placenta de femmes ayant avorté, dans lequel on peut mettre en évidence des éléments de 300 mμ, et celui provenant de sujets réagissant en agglutination, nécrose les cellules en culture. Le sérum d'une affection du même type, mais provenant d'un autre syndrome clinique, neutralise ce virus.

3° Une souche du même type isolée chez un Africain, mais provenant d'une pleurésie purulente, traitée sans résultat à la pénicilline-streptomycine, qui réagit ensuite à l'auréomycine, nécrose les tissus. Le sérum de ce sujet empêche la lyse.

4° Une souche provenant d'une encéphalo-hépato-néphrite est neutralisée par le sérum d'un sujet ayant présenté des lésions vasculaires, tandis que des sérums anti-polio et anti-Columbia-SK n'ont pas d'action.

5° Un certain nombre de souches cerveau ou liquide céphalo-rachidien, provenant de sujets présentant des syndromes encéphalitiques, si elles sont protégées par le sérum provenant de sujets ayant fait des lésions vasculaires, le sont aussi par le sérum anti-polio 1, mais pas du tout par les autres. Cette constatation était tout à fait normale puisqu'il s'agissait d'enfants présentant un syndrome clinique de poliomyélite, que le sérum envisagé plus haut était celui d'un adulte ayant toutes les chances de pouvoir neutraliser un tel virus.

6° Par contre, les souches que nous avons envisagées ne sont pas neutralisées par le sérum de lapin anti-T.13, souche de psittacose de perroquet, mais le sont par le sérum anti-V.14. La souche V.14 étant une de celles que nous avions précédemment isolées au cours d'une encéphalo-péricardo-néphrite évoluant chez un Africain en 1954.

A 15 h 55 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 16 avril 1956.)

Note présentée le même jour, de M. *Gilles Montegudet*, Sur la réaction entre l'éthylène-imine et la cellulose ou l'hydroxyéthylcellulose :

Page 1999, 1re ligne, *au lieu de* $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}$, *lire* $\underset{\diagdown NH \diagup}{CH_2-CH_2}$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1956

(*suite et fin*).

Arthurian names in the Perceval of Chrétien de Troyes. Analysis and Commentary, by WILLIAM A. NITZE, HARRY F. WILLIAMS, in *University of California Publications in Modern philology*. Vol. XXXVIII, nº 3. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Extraits de *University of California Publications in Zoölogy*. Vol. LIV, nº 3 : *An ecological analysis of the interbreeding of crested titmice in Texas*, by KEITH L. DIXON. Vol. LIV, nº 4 : *Ecology, Distribution, and systematics of frogs of the Rana Boylei Group*, by RICHARD G. ZWEIFEL. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1955; 2 fasc. 26 cm.

Pennsylvanian invertebrates of the Mazon Creek Area, Illinois, by EUGENE S. RICHARDSON Jr, in *Fieldiana : Geology*. Vol. XII, nºs 1-4. Chicago natural History Museum, 1956; 1 fasc. 23,5 cm.

Cultural Chronology and Changes as reflected in The Ceramics of the Virú Valley, Peru, by DONALD COLLIER, in *Fieldiana : Anthropology*. Vol. XLIII. Chicago natural history Museum, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Atomnaia ènergia*, nº 1, 1956; 1 fasc. 28 cm (en langue russe).

Photochimie des colorants organiques. Moscou, Académie des sciences de l'U. R. S. S., 1947; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. J. Pérès) (en langue russe).

Institut royal météorologique de Belgique. Publications. Série A, nº 3. *Comparaison régionale des radiosondes*. Bruxelles, 4 et 19 novembre 1954. T. I. *Données relatives aux niveaux standards et aux niveaux significatifs des sondages P. T. U.* Textes et tableaux présentés par L. M. MALET. Bruxelles, 1955; 1 fasc. 29,5 cm.

Sonderdruck aus Handbuch der Physik. *Encyclopedia of Physics*. Band XLVII. *Électricité tellurique*, par LOUIS CAGNIARD. *L'agitation microséismique*, par JEAN COULOMB. *Séismométrie*, par JEAN COULOMB. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, s. d. ; 3 fasc. 25 cm (présenté par M. Ch. Maurain).

Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens, nr 14. *Bryophytes of the Torneträsk Area, Northern Swedish Lappland*, by OLLE MÅRTENSSON. II. *Musci*. III. *General Part*. Stockholm, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB; Berlin NW7, Natura Buchhandlung; London, H. K. Lewis and Co; Paris, Librairie C. Klincksieck, 1956; 2 fasc. 28 cm.

Principes d'agronomie. T. II. *Croissance des végétaux cultivés*, par ALBERT DEMOLON. Cinquième édition. Paris, Dunod, 1956; 1 vol. 25 cm.

Tables de constantes et données numériques. 6. *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel*. I. *Stéroïdes*, par JEAN-PAUL MATHIEU et A. PETIT. Préface de D. H. R. BARTON. Paris, Masson, 1956; 1 vol. 27,5 cm.

L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Actes de la Conférence internationale de Genève, août 1955. Vol. III : *Génératrices nucléaires.* Vol. XLV : *Les isotopes radioactifs : Problèmes généraux et dosimétrie.* Genève, Nations Unies, 1956; 2 vol. 28 cm.

Extraits des *C. R. de la Société de biologie.* T. LXXXVIII, 1923. *Cultures d'hépatiques*, par Charles Killian; 1 feuille 25 cm.

— Id. *Revue algologique.* T. III, n°s 1-2 : *Observations sur l'origine et le développement anatomique des frondes chez le* Dilsea edulis Starkh, par Charles Killian; 1 fasc. 25 cm.

— Id. *Annales des sciences naturelles botaniques.* T. VIII, 1925 : *Le développement morphologique et anatomique du* Rhodymeina palmata, par Charles Killian. T. XX, 1938 : *Le développement du* Lasiobotrys Loniceræ (*Kunze*), par Charles Killian. Paris, Masson; 2 fasc. 25 cm.

La microbiologie appliquée à la productivité du sol. Conférence faite par Charles Killian à la Société des agriculteurs d'Algérie, le 14 avril 1931. Alger, Imprimerie C. Vollot, 1931 ; 1 fasc. 25 cm.

Extrait du *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de l'Afrique du Nord.* T. XXII, 1932 : *L'amélioration du sol dans les pays steppiques et le rôle de la Botanique agricole. Ce que j'ai vu en Hongrie et ce qu'on pourrait faire dans l'Afrique du Nord*, par Charles Killian. Alger, Imprimerie Minerva, 1932; 1 fasc. 25 cm.

— Id. *Bulletin de la Société botanique de France.* T. LXX, 1932 : *Recherches écologiques sur les fluctuations saisonnières de la transpiration chez les végétaux du climat méditerranéen*, par Charles Killian. T. LXXX, 1933 : *Observations sur la pression osmotique des végétaux désertiques et subdésertiques de l'Algérie*, par Charles Killian et L. Faurel. Paris, Au siège de la Société; 2 fasc. 25 cm.

— Id. *Revue générale de botanique.* T. XXXVIII, 1926 : Leathesia *et* Colpomenia *ont-ils un développement convergent?*, par Charles Killian, R. G. Werner. T. XLV, 1933 : *Recherches écologiques sur l'assimilation chlorophyllienne chez des monocotylédonées printanières*, par Charles Killian. T. XLVII, 1935 : *Recherches écologiques sur la forme d'ombre et la forme de soleil du* Pisticia lentiscus L., par Charles Killian et L. Faurel. T. LVII, 1950 : *Les sols des environs d'Alger : caractères physico-chimiques et floristiques, tests biologiques et microbiologiques*, par Charles Killian et Henri Moussu. Paris, Librairie générale de l'Enseignement; 4 fasc. 25 cm.

— Id. *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de l'Afrique du Nord.* T. XLIV, 1953 : *Étude microbiologique de quelques banquettes de restauration des sols en Algérie*, par Charles Killian et H. Vargues. T. XLVI, 1955 : *Caractéristiques écologiques de quelques plantes sahariennes au cours de leur période germinative et de leur période post-germinative*, par Charles Killian. Alger, La Typo-litho et Jules Carbonel; 2 fasc. 25 cm.

Bromus rubens L. *Contribution à l'étude des plantes annuelles xérophytiques du désert*, par Charles Killian, in *Bulletin de la Société botanique suisse.* T. LII, 1942. Berne, Imprimerie Büchler, 1942 ; 1 fasc. 25 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 25 JUIN 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **JEAN LERAY** signale à l'Académie la présence de M. **SOLOMON LEFSCHETZ**, Membre de l'Académie Nationale des Sciences des États-Unis, Professeur aux Universités de Princeton et Mexico.

M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Théorie du profil d'aile à jet.*
Note de M. **MAURICE ROY**.

Une expression générale, valable même en fluide compressible mais sans ondes de choc, est donnée pour l'action résultante d'une telle aile, captant du fluide ambiant et émettant un jet laminaire.

Une théorie approchée, rattachable aux approximations de Prandtl, est donnée en écoulement incompressible pour l'aile à simple jet.

1. On considère, en courant plan, permanent et indéfini, la tranche d'épaisseur unité d'une « aile à jet », aile creuse pouvant aspirer du fluide ambiant (débit-masse m) par son bord d'attaque et soufflant, par une fente mince en son bord de fuite, un jet gazeux, lamellaire et homogène (débit-masse m').

Les fluides du courant externe et du jet (à symboles accentués) sont sans actions massiques, sans viscosité ni conductibilité, sans mélange mutuel.

Dans le régime envisagé : le courant externe est supposé uniforme à l'infini $\left(\text{pression } p_0, \text{ densité } \rho_0, \text{ vitesse } \vec{v}_0\right)$, irrotationnel et, si compressible, *sans ondes de choc*, donc adiabatique et isentropique ; le jet, dénué aussi d'ondes de choc, présente à l'infini une épaisseur finie et petite, avec pression $p'_\infty = p_0$ et vitesse $\vec{v}'_\infty$ parallèle à $\vec{v}_0$; l'évolution de ce jet est adiabatique et isentropique, de son émission (indice j) jusqu'à l'infini.

Sur le cercle C_∞, de centre O arbitraire et de rayon $R \to \infty$, entourant à grande distance le profil d'aile K à contour interrompu par les fentes de captation et d'éjection, le courant externe occupe la portion Σ, et le jet la portion petite σ', pratiquement orthogonale à $\vec{v}'_\infty$.

2. Soit $(\vec{\mathcal{A}})$ le système vectoriel des actions exercées sur notre tranche d'aile par les fluides extérieur et intérieur au contour K. Le théorème des quantités de mouvement s'exprime par l'équivalence vectorielle

$$(1)\qquad (\vec{\mathcal{A}}) \sim \int_\Sigma \left[\vec{n}(p-p_0) + \rho\vec{v}(\vec{n}.\vec{v})\right] dC_\infty - m'\vec{v}'_\infty,$$

$\vec{n}$ désignant la normale-unité extérieure au cercle C_∞, et chaque vecteur étant attaché à l'élément de C_∞ qu'il concerne.

A l'extérieur de K, les seules singularités du flux sont les ondes-cloisons, surfaces de tourbillons orthogonaux au plan $(\vec{x}, \vec{y})$ de l'écoulement qui forment les frontières latérales du jet, très proches l'une de l'autre. On note $\vec{\xi}_\infty v_0$ et $\vec{\eta}_\infty v_0$ les composantes tangentielle et radiale de la vitesse absolue $(\vec{v} - \vec{v}_0)$ sur Σ, et l'on admet que l'*intensité* tourbillonnaire des frontières du jet s'annule assez rapidement loin de l'aile pour que, compte tenu du puits équivalent à la captation de fluide ambiant par le contour K, ξ_∞ et η_∞ s'annulent, respectivement, au moins comme $\varepsilon[a + b\cos\theta + c\sin\theta]$ et ε^2 lorsque $R \to \infty$ (a, b, c, constants sur Σ; θ, argument du point sur Σ; $\varepsilon = l/R$; l, corde du profil K).

Dans ces conditions, calculant la résultante $(\mathcal{A}_x, \mathcal{A}_y)$ et le moment résultant $\mathcal{M}$ en O du système $(\vec{\mathcal{A}})$ défini par (1), on obtient sur le cercle de l'infini (l'axe $\vec{x}$ est parallèle à $\vec{v}_0$ et de même sens, M_0 est le nombre de Mach de l'écoulement à l'infini amont) :

$$(2)\qquad \begin{cases} \mathcal{A}_x = mv_0 - m'v'_\infty; \qquad \mathcal{A}_y = -\rho_0 v_0 \Gamma_\infty; \qquad \left[\vec{d\Gamma}_\infty \equiv \left(\vec{n} \wedge \vec{\xi}_\infty v_0\right) R\, d\theta;\ R \to \infty\right]; \\ \mathcal{M} = m\dfrac{1-M_0^2}{(2-M_0^2)\pi}\Gamma_\infty + \displaystyle\int_\Sigma \vec{n} R \wedge \left(\rho_0 \vec{v}_0 \wedge \vec{d\Gamma}_\infty\right) \\ \qquad\qquad + m'\left[y'_\infty v'_\infty - \dfrac{\rho_0 v_0}{\rho'_\infty v'_\infty}\left(y'_\infty v_0 + \dfrac{1-M_0^2}{(2-M_0^2)\pi}\Gamma_\infty\right)\right]. \end{cases}$$

3. Les deux premières formules (2) expriment le théorème suivant :

THÉORÈME. — *La résultante des actions des flux externe et interne sur la tranche unitaire d'aile à jet est équipollente à la résultante : a. du système des éléments* $(\rho_0 \vec{v}_0 \wedge \vec{d\Gamma}_\infty)$ *qui ne contribuent pas à la résistance et se rapportent à chaque élément de circulation de la vitesse absolue sur la portion du cercle de l'infini occupée par le courant externe; b. des débits* $m\vec{v}_0$ *et* $-m'\vec{v}'_\infty$ *de quantité de mouvement, algébriquement apportés à l'intérieur du cercle de l'infini par le flux capté et par le jet.*

Ce théorème présente quelque analogie avec celui de Kutta-Joukovsky; il précise l'influence des débits capté m et éjecté m', et s'étend aux fluides compressibles parfaits sans ondes de choc.

La circulation (absolue) Γ_∞ du courant externe s'exprime

$$\Gamma_\infty = \Gamma + \Gamma', \tag{3}$$

Γ désignant la circulation sur l'extérieur du contour interrompu K, et Γ' la circulation totale autour du jet lamellaire indéfini.

L'ordonnée moyenne y'_∞ de ce jet à l'infini est finie, car $\mathfrak{M}$ est nécessairement fini. Dans le cas sonique $M_0 = 1$, toujours sans ondes de choc, ce qui est probablement utopique, $\mathfrak{M}$ serait indépendant de m.

4. Restreignons-nous maintenant à un courant externe incompressible ($\rho \equiv \rho_0$) et à un profil d'aile sans captation, donc alimenté latéralement et sans perturbation de la planéité de l'écoulement à l'extérieur du profil, et à des *inclinaisons modérées de $\vec{v}_0$ et de $\vec{v}_j$ sur le profil.*

Selon le schéma ([1]) proposé par R. Legendre, assimilons le jet lamellaire très mince à une quasi-nappe de tourbillons, à travers laquelle la variation $(p_e - p_i)$ de pression (indices e, i, extrados et intrados) est

$$p_e - p_i = \frac{1}{2}\rho_0(v_e + v_i)(v_i - v_e) = m' v'_m \frac{d\theta'}{ds}, \tag{4}$$

où v'_m est la moyenne de la vitesse du jet dans sa négligeable épaisseur, θ' l'angle de $\vec{v}_0$ sur $\vec{v}'_m$, et ds l'élément de longueur de nappe dans le sens du jet.

Admettons $(p'_j - p_0)$ assez petit, d'où $v'_m \simeq v'_j \simeq v'_\infty$, puis $(v_e + v_i)\cos\theta' \simeq 2v_0$. Enfin, posons $(v_i - v_e)\,ds \equiv d\Gamma'$, d'après la définition précédente de Γ'. Intégrant alors (4) du bord de fuite, où $\theta' \equiv \theta'_j$, à l'infini aval, où $\theta'_\infty = 0$, il vient

$$\Gamma' = -\frac{1}{2}C_\mu l v_0 \sin\theta'_j, \qquad \text{en posant} \quad C_\mu \equiv \frac{2m'v'_j}{\rho_0 l v_0^2}. \tag{5}$$

La très mince fente de bord de fuite autorise à assimiler le profil K interrompu par cette fente à un profil complet, influencé par le jet quant à la circulation $\Gamma \equiv \Gamma_\infty - \Gamma'$ sur ce profil. La théorie des profils d'aile permet d'écrire

$$\Gamma = k l v_0 \sin\alpha, \tag{6}$$

k dépendant de la forme de K, et α désignant l'*incidence* du courant externe, soit l'angle de $-\vec{v}_0$ sur l'axe $\vec{\Delta}$ de portance nulle (orienté vers l'amont) du profil K influencé par le jet. En courant réel, (6) subsiste, avec un coefficient k réduit, déterminé par l'expérience.

5. En toute rigueur, ce qui précède postule un ordre fini pour la variation des vitesses $\vec{v}$ à travers le jet et notamment à sa sortie, ce qui peut être obtenu

par déformation de la partie arrière d'un profil de base K_0 (à axe de portance nulle $\vec{\Delta}_0$, sans jet) selon l'inclinaison assignée au jet $\left(-\theta'_j = \text{angle de } \vec{v}'_j \text{ sur } \vec{v}_0\right)$. Par contre, le cas schématique résolu (²) par R. Siestrunck et J. J. Bernard implique une singularité de l'écoulement au bord de fuite : si l'on applique néanmoins à ce cas singulier les conceptions ci-dessus, θ'_j et C_μ doivent y influer ensemble sur le *cabrage* δ *de l'axe de portance nulle* $\left(\delta = \text{angle de } \vec{\Delta} \text{ sur } \vec{\Delta}_0\right)$, alors que δ pourrait ne dépendre que de θ'_j si cette inclinaison du jet résultait d'une convenable déformation de l'arrière du profil d'aile à jet.

6. Par une extension plausible de la théorie de Prandtl, on admettra ici, par référence au profil de base K_0, sous l'incidence $\alpha_0 \left(\alpha_0 = \text{angle de } -\vec{v}_0 \text{ sur } \vec{\Delta}_0\right)$, et sans jet — que, dans (6), *k est assimilable à sa valeur k_0 pour le profil de base* K_0 et que, dans le domaine des α et θ'_j modérés qu'impliquent les théories tourbillonnaires de l'aile portante (³), l'*incidence α peut s'écrire*

$$\alpha = \alpha_0 + \delta + \alpha', \tag{7}$$

où δ représente l'*effet de volet du jet au bord de fuite*, et α' l'*effet d'induction de la nappe figurant le jet lamellaire*.

Notant $\Theta'_j \equiv \theta'_j - \alpha_0$ l'angle de $\vec{\Delta}_0$ sur $-\vec{v}'_j$, ou *braquage du jet sur le profil*, on admettra que δ/Θ'_j ne dépend au plus que de C_μ et que $\operatorname{tg}\alpha'$ est le rapport à v_0 de la vitesse qu'induirait, au « centre » du profil K_0 et suivant l'axe $\vec{y}$ de portance, un tourbillon Γ' équivalent à la nappe et placé à la distance nl en aval de ce centre.

Le *coefficient de portance* $C_y \equiv 2\mathcal{R}_y/\rho_0 l v_0^2$ de l'*aile à jet* peut ainsi s'exprimer, en première approximation

$$C_y \cong 2k_0 \sin\left[\alpha_0 + \delta + \operatorname{arc\,tg}\frac{C_\mu}{4\pi n}(\alpha_0 + \Theta'_j)\right] + C_\mu \sin(\alpha_0 + \Theta'_j). \tag{8}$$

L'*efficacité sustentatrice* E de l'aile à jet peut se définir, logiquement, par le rapport de C_y (pour α_0, Θ'_j, C_μ donnés) à la somme de $C_{y_0} = 2k\sin\alpha_0$ et de $C'_y = C_\mu \sin(\alpha_0 + \Theta'_j)$ que donneraient, séparément, l'aile sans jet et le jet idéalement isolé, soit $E = C_y/(C_{y_0} + C'_y)$.

Faisons tendre C_μ (c'est-à-dire v'_j/v_0) vers l'infini, en supposant $\alpha_0 = 0$ et $\delta \to \delta_l$ fini. Alors, il est raisonnable d'admettre que $C_\mu/4\pi n$ tend vers une valeur finie et non trop grande, l'efficacité E tendant alors vers l'unité par valeurs supérieures.

7. Dans le cas du plan mince ($k \equiv \pi$, $n = 0{,}5$ pour $C_\mu = 0$) et à incidence nulle sans soufflage ($\alpha_0 = 0$), pour un braquage Θ_j de jet assez petit, on peut poser, avec deux constantes f et g :

$$\frac{\delta}{\Theta'_j} = \frac{\sqrt{C_\mu}}{f + \sqrt{C_\mu}}; \qquad n = 0{,}5 + g\,C_\mu.$$

Avec $f=1,66$ et $g=0,075$, on représente avec une approximation meilleure que 1,5 % la courbe $F(C_\mu)$ de la Note citée (²). Ceci confirme, pour ce cas *singulier*, la validité de la *théorie approchée* exposée ci-dessus, et montre que l'*effet de volet* du jet et son *effet d'induction* sur la portance de l'aile à jet deviennent de même ordre lorsque $C_\mu \to \infty$ (ils sont égaux, ici, pour $C_\mu = 11,6$).

8. Si le jet est orienté par une gouverne insérée dans la fente de bord de fuite, le profil de base K_0 reste déterminé, mais il est pratiquement « impur », de sorte que le facteur k du profil K à gouverne de jet peut dépendre à la fois de Θ_j et de C_μ, mettant en défaut une forme approchée, telle que (8), du coefficient de portance.

(¹) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2438.
(²) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2443.
(³) *Cf.* M. Roy, *Mécanique des milieux continus et déformables*, Gauthier-Villars, Paris, 1950, n° 3240,7.

HYDRAULIQUE. — *Méthode analytique de calcul approché des chambres d'équilibre déversantes avec apport de débit à la partie supérieure de l'ouvrage.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Formules donnant avec une bonne approximation, les caractéristiques essentielles du fonctionnement d'une chambre d'équilibre déversante avec débit d'apport dans la cheminée.

Dans un travail antérieur (¹), nous avions établi une méthode analytique pour le calcul approché des chambres d'équilibre déversantes : nous avons étendu cette méthode au cas où un débit d'apport Q_a tombe dans la chambre d'équilibre au-dessus de l'étranglement.

Nous considérons le cas de l'arrêt instantané complet du débit Q_0 absorbé par les turbines, dans le régime permanent initial.

1° Soit A la cote du seuil déversant au-dessus du niveau statique. Nous avons montré (²) comment on peut déterminer, par une méthode graphique, le débit $Q_1 = fW_1$ qui arrive par le canal d'amenée à l'instant où le plan d'eau atteint le seuil déversant.

2° Z devient supérieur à A et le déversement commence. La méthode de calcul adoptée consiste à admettre que, pendant toute la durée du déversement, la contre pression due à la pesanteur Z reste égale à sa valeur moyenne

$$A' = A + 0,5\, h_1$$

en appelant h_1 la charge nécessaire au déversement du débit maximum Q_M sensiblement égal à

$$Q_M = fW_1 + Q_a = Q_1 + Q_a$$

et à négliger l'accumulation positive ou négative dans la chambre d'équilibre.

On part des équations

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + A' + \frac{P_0 + R_0}{W_0^2} W^2 = 0,$$

avec les notations habituelles et Q_a désignant le débit déversant à l'instant t.

L'intégration met en évidence le changement de sens du débit du canal d'amenée ($W < 0$) après une durée de déversement θ' :

$$\theta' = \frac{LW_0}{g\sqrt{A(P_0 + R_0)}} \operatorname{arc\,tg} \frac{Q_1}{Q_r},$$

$$Qd = fW + Q_a$$

avec

$$Q_r = Q_0 \sqrt{\frac{A}{P_0 + R_0}}.$$

Le volume déversé pendant la durée θ' est Ω'_d :

$$\Omega'_d = \frac{fLW_0^2}{2g(P_0 + R_0)} \operatorname{Log}\left(\frac{Q_r^2 + Q_1^2}{Q_r^2}\right) + Q_a\theta'.$$

3° Le changement de signe de W conduit à la nouvelle forme de l'équation des forces vives :

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + A' - \frac{P_0 + R_0}{W_0^2} W^2 = 0.$$

L'intégration de celle-ci montre que, si la condition

(1) $$Q_a < Q_r$$

n'est pas réalisée, le déversement dure indéfiniment avec un débit égal à la limite à

$$Q_a - Q_r$$

de telle sorte que le volume déversé devient infini.

Si la condition (1) est satisfaite, le déversement s'arrête et la durée de cette seconde phase du déversement est θ'' :

$$\theta'' = \frac{LW_0}{2g\sqrt{A(P_0 + R_0)}} \operatorname{Log} \frac{Q_r + Q_a}{Q_r - Q_a}.$$

Le volume déversé, pendant l'intervalle de temps θ'', est Ω''_d :

$$\Omega''_d = \frac{fLW_0^2}{2g(P_0 + R_0)} \operatorname{Log}\left(\frac{Q_r^2 - Q_a^2}{Q_r^2}\right) + Q_a\theta''.$$

4° En définitive, lorsque la condition (1) est satisfaite la durée totale du déversement est θ :

$$\theta = \theta' + \theta'' = \frac{LW_0}{g\sqrt{A(P_0 + R_0)}}\left[\operatorname{arc\,tg} \frac{Q_1}{Q_r} + \frac{1}{2} \operatorname{Log} \frac{Q_r + Q_a}{Q_r - Q_a}\right]$$

et le volume déversé total Ω_d a pour valeur

$$\Omega_d = \Omega'_d + \Omega''_d = \frac{f L W_0^2}{2g(P_0 + R_0)} \operatorname{Log}\left[\frac{(Q_r^2 + Q_1^2)(Q_r^2 - Q_a^2)}{Q_r^4}\right] + Q_a \theta.$$

Vérifications. — Nous avons comparé les résultats obtenus par cette méthode analytique approchée à ceux que fournit le procédé classique de calcul graphique.

Nous avons considéré une installation caractérisée par les données suivantes :

$$Q_0 = 8\ \text{m}^3/\text{s}, \quad F = 5{,}55\ \text{m}^2, \quad A = 3\ \text{m},$$
$$L = 4138\ \text{m}, \quad f = 3{,}464\ \text{m}^2, \quad P_0 = 8{,}5\ \text{m},$$

Nous avons calculé le débit maximum Q_M, les volumes déversés Ω_d et les durées θ, en fonction de Q_a, par notre méthode analytique ($Q_{MA'}$, $\Omega_{dA'}$, $\theta_{A'}$) et par la méthode graphique (θ_{MG}, Ω_{dG}, θ_G).

Les tableaux I et II donnent les courbes obtenues pour une cheminée ordinaire, $R_0 = 0$ (tableau I), et pour une chambre à étranglement $R_0 = 10$ m (tableau II).

TABLEAU I.

$R_0 = 0$.

Q_a (m³/s).	Valeurs obtenues (m³/s). Q_{MG}.	$Q_{MA'}$.	Écart (%).	Valeurs obtenues (m³/s). θ_G.	$\theta_{A'}$.	Écart (%).	Valeurs obtenues (m³/s). Ω_{dG}.	$\Omega_{dA'}$.	Écart (%).
0.......	7,60	7,61	0,13	183	179,2	−2,08	540	544	0,74
1,5.....	7,75	7,78	0,39	220	218,5	−0,68	700	713,6	1,94
3.......	7,83	7,88	0,64	270	265	−1,85	880	897,8	2,02
4,5.....	7,9	7,93	0,35	407	370,8	−8,9	1076	1110	2,23

TABLEAU II.

$R_0 = 10$ m.

Q_a (m³/s).	Valeurs obtenues (m³/s). Q_{MG}.	$Q_{MA'}$.	Écart (%).	Valeurs obtenues (m³/s). θ_G.	$\theta_{A'}$.	Écart (%).	Valeurs obtenues (m³/s). Ω_{dG}.	$\Omega_{dA'}$.	Écart (%).
0.......	6,97	7,02	0,72	140	138	−1,43	344	350	1,75
1,5.....	7,47	7,49	0,30	193	187,9	−2,66	528	531,8	0,72
3.......	7,75	7,78	0,35	311	286,5	−7,9	764	775	1,4

Comme on le voit, les écarts

$$\frac{Q_{MA'} - Q_{MG}}{Q_{MG}}, \quad \frac{\Omega_{dA'} - \Omega_{dG}}{\Omega_{dG}}, \quad \frac{\theta_{A'} - \theta_G}{\theta_G}$$

demeurent toujours faibles et la méthode analytique proposée correspond à un bon degré d'approximation : la très faible erreur commise sur le volume Ω_d est, de plus, dans le sens de la sécurité.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 185, 537 et 895.

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique et rotativité de l'anhydride sulfureux.* Note (*) de MM. **René de Mallemann** et **Jean Grange.**

1. La rotation magnétique du *gaz* SO_2 fut observée d'abord par H. Becquerel et par Bichat; les valeurs obtenues (31.10^{-6} min. d'une part, 12.10^{-6} min. de l'autre), pour la constante de Verdet Λ_0^{760} différaient beaucoup.

Des mesures effectuées plus tard, dans de meilleures conditions expérimentales, par un des auteurs (en collaboration avec P. Gabiano) ont donné le nombre $30,3.10^{-6}$, à 1 % près; on constata en outre que la réduction de la constante aux conditions normales (0° et 760 mm) conduisait à des valeurs de Λ_0^{760} qui diffèrent avec la pression et la température des observations.

L'étude comparée du pouvoir rotatoire magnétique moléculaire d'un grand nombre de *vapeurs*, exigeant une connaissance assez précise de leurs *densités*, on mit au point un procédé de mesure des densités gazeuses dans les conditions mêmes de chacune des observations optiques. Les résultats ont montré que la rotation *spécifique* $[\Lambda]$, (donc aussi *moléculaire* $[\Lambda]_M$) est très sensiblement *invariante*. Les auteurs ont appliqué la méthode à l'anhydride sulfureux, celui-ci se prêtant particulièrement bien à des observations dans un intervalle étendu. Au surplus, on dispose actuellement de tables détaillées qui donnent les densités de la vapeur saturante et du liquide entre $\pm$ 40° C.

Les résultats se trouvent résumés dans les tableaux ci-dessous (1) :

p (mm).	t (°C).	$d_{exp}.10^3$ (g.cm³).	Λ (μ min).	Λ_0^{760} (μ min).	$[\Lambda]$ (μ rad).	$[\Lambda]_M$ (μ rad).
Vapeur non saturante.						
745,8..........	3,8	2,832	29,0	30,0	2,98	190,9
785,8..........	3,2	3,011	30,8	30,1	2,97	190,5
1187,3..........	2,6	4,591	47,4	30,6	3,00	192,6
1615,9..........	24,0	5,804	60,1	30,7	3,01	193,0
2298,7..........	24,1	8,491	86,9	31,3	2,98	190,7
2978,9..........	36,7	10,567	108,7	31,5	2,99	191,8
En moyenne : $[\Lambda]_M = 192$ μ rad.						
Vapeur saturante.						
1317,6..........	3,0	5,25	52,3	30,7	2,90	185,6
1558,2..........	7,6	6,21	60,8	30,5	2,85	182,5
1707,8..........	10,2	6,87	67,3	31,0	2,85	182,4
2207,8..........	17,0	8,75	83,7	31,4	2,85	182,4
2264,3..........	17,9	9,02	87,9	31,4	2,84	181,6
2291,8..........	18,1	9,07	88,7	31,4	2,85	182,3
En moyenne : $[\Lambda]_M = 182$ μ rad.						

Les densités (non saturantes) ont été obtenues en pesant chaque fois, dans un petit ballon vide d'air, la masse de liquide vaporisée dans le tube polarimétrique jaugé. Les masses (déterminées à moins de 0,1 mg près) ont dépassé 50 g.

Quand on porte en coordonnées les valeurs correspondantes de Λ et de p sur un graphique à grande échelle, on obtient une *droite. La constante de Verdet* Λ *est une fonction linéaire de la densité.* Autrement dit, le pouvoir rotatoire *spécifique* (donc aussi *moléculaire*) est *constant.*

Mais la comparaison des deux tableaux fait ressortir un fait nouveau : *la rotation spécifique de la vapeur saturante serait nettement inférieure à celle de la vapeur non saturante.*

Néanmoins, les Λ_0^{760} (calculés pour des pressions du même ordre) ne diffèrent pratiquement pas. Il semble donc que la différence des $[\Lambda]$ soit un effet indirect des variations (particulièrement rapides) de la densité au voisinage immédiat de la saturation, en d'autres termes du nombre de molécules gazeuses présentes dans l'unité de volume ([2]).

2. La rotation de SO_2 *liquide* avait été observée par Chaudier; d'après celui-ci, la constante de Verdet vaudrait environ $1,8.10^{-2}$ (min), (le dispositif de mesure ne permettait pas de préciser davantage), à $-10°$ ($\lambda = 589\,m\mu$). Avec $d_{-10} = 1,464$, on aurait ainsi : $[\Lambda]_M = 229\,\mu$ rad tenu compte de la dispersion : $[\Lambda]_M = 238$ (μ rad) pour $\lambda = 578\,m\mu$.

Nous avons repris les mesures dans des conditions plus favorables et pour différentes températures. ($\lambda = 578\,m\mu$).

t. °C.	d_t.	$\Lambda\,10^2$ (min).	$[\Lambda]$ (μ rad).	$[\Lambda]_M$ (μ rad).
— 23,5	1,493	1,768	3,448	220,9
— 38,5	1,529	1,817	3,457	221,7
— 54	1,567	1,872	3,472	222,6

Ces nombres sont nettement inférieurs à celui de Chaudier; on voit de plus que *le pouvoir rotatoire spécifique diminue légèrement quand la température croît.*

D'autre part, l'indice de réfraction de SO_2 liquide à 15° est $n = 1,351$, ($d = 1,395$), d'après Bleekrode.

Admettant l'invariance de la réfractivité, on calcule $n = 1,375$ à $-23°,5$.

D'où la valeur de la *rotativité* :

$$[\Omega]_M = \frac{9n}{(n^2+2)^2}[\Lambda]_M = 221 \times 0,817 = 180,5\,\mu\,\text{rad}.$$

Ce nombre est pratiquement égal à la *rotation moléculaire de la vapeur saturante,* et inférieur (d'environ 6 %) à celle de la vapeur non saturante.

Rappelons à ce propos que les rotativités, calculées à partir des données sur les liquides sont, dans la grande majorité des cas, *inférieures* aux rotativités directement mesurées dans les gaz correspondants.

Tout semble se passer comme si la polarisabilité *intrinsèque* des molécules

dépendait, dans une certaine mesure, de l'intensité moyenne des forces de *cohésion* ([3]). La variation se manifesterait déjà dans l'état de *transition* que constitue la vapeur saturante, celle de SO_2 étant relativement facile à étudier du point de vue optique.

(*) Séance du 18 juin 1956.

([1]) La précision des résultats est plus grande pour les pressions relativement fortes.

([2]) Le fait que la vapeur saturante pourrait ne pas être parfaitement *sèche* (présence d'un léger brouillard) devrait *augmenter* la rotation et produire l'effet inverse. D'autre part, la concordance de certaines mesures de densités avec les valeurs bien connues (tabulaires) semble devoir écarter une seconde objection, savoir, que les densités non saturantes seraient systématiquement trop *faibles*.

([3]) La grandeur de la rotation magnétique dépend du *carré* de certains paramètres moléculaires dont les *fluctuations* pourraient avoir une importance plus ou moins grande suivant le degré de condensation de la matière.

M. le **Président** annonce à l'Académie que la prochaine séance annuelle des prix aura lieu le 10 décembre 1956.

M. **Albert Caquot** rend compte de l'impression très favorable qu'il a ressentie dans sa récente visite aux Laboratoires de l'Université de Cambridge. Non seulement les instruments permettent les recherches les plus délicates, mais surtout les jeunes chercheurs sont nombreux et de haute valeur, ce que permet seule la situation matérielle et morale que la Grande-Bretagne assure aujourd'hui à ses jeunes savants.

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie du tome X de son nouveau *Traité de Chimie Minérale*. En un millier de pages ont été décrits l'Azote et ses dérivés par M. Paul Pascal, puis le phosphore par M. René Dubrisay.

M. **Henri Humbert** présente un Mémoire dont il est l'auteur, intitulé : *Une merveille de la Nature à Madagascar. Première exploration botanique du Massif du Marojejy et de ses satellites* ([1]), suivi de six notes par MM. Pierre Bourrelly et René Leboime, Robert Potier de la Varde, Mme Marie-Laure Tardieu-Blot, Mlle Aimée Camus, MM. Henri Perrier de La Bâthie, Jacques Leandri, sur diverses familles végétales du même territoire, formant le tome VI, Série B, des *Mémoires de l'Institut scientifique de Madagascar*, publiés sous la direction du Professeur Jacques Millot (Tananarive, 1955).

Il présente en outre un nouveau fascicule de la *Flore de Madagascar et des Comores*, publiée sous sa direction : *Santalacées, Olacacées, Opiliacées*, par Alberto Cavaco et Mlle Keraudren.

([1]) 210 pages, 26 figures, 4 dépliants, 30 planches hors texte.

L'Académie reçoit en hommage :

— de M. **Marston Morse**, les Ouvrages suivants dont il est l'auteur : *Topological methods in the theory of functions of a complex variable; Functional topology and abstract variational theory ; The calculus of variations in the large ; Introduction to analysis in the large* et une série de tirages à part de ses travaux de mathématiques.

— de M. **Carl Ludwig Siegel**, l'Ouvrage suivant : *Vorlesungen über Himmelsmechanik.*

— de M. **Ernst Gäumann**, une collection de tirages à part de ses travaux de mycologie.

DÉSIGNATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la chaire d'Éthologie des animaux sauvages du Muséum National d'Histoire Naturelle, pour la première ligne, M. *Jacques Nouvel*, obtient 45 suffrages, contre 8 à M. *Edmond Dechambre*. Pour la seconde ligne, M. *Edmond Dechambre* obtient 50 suffrages; il y a 1 bulletin nul. En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **Jacques Nouvel**.
En deuxième ligne............. M. **Edmond Dechambre**.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Albert Caquot** est désigné pour faire partie du Conseil Loutreuil, en remplacement de M. *Émile Borel*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. **Detlev Bronk**, Correspondant de l'Académie, Président de la « **National Academy of sciences** » de Washington, signale que cette Académie a décidé de mettre à la disposition des chercheurs français 8 à 10 nouvelles bourses pour leur permettre de venir aux États-Unis poursuivre pendant deux ans leurs recherches avec des savants américains.

De nouveaux remercîments seront exprimés à l'Académie américaine dont la proposition sera portée à la connaissance du Centre National de la Recherche Scientifique et des Facultés scientifiques des Universités françaises.

M. **Pierre Martens**, élu Correspondant pour la Section de Botanique, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Jean Lugeon et Paul Ackermann. Une série de tirages à part de leurs travaux de Météorologie et de Géophysique.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques problèmes aux limites.* Note (*) de M. **Jacques Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Résolution de problèmes aux limites de type « mixte » pour des opérateurs du type $A_x + \partial/\partial t$, dans des ouverts non cylindriques, A_x étant un opérateur de dérivation en x, à coefficients dépendants de x et t, d'ordre $2m$ quelconque, elliptique dans un sens précisé [1].

1. Soit F un espace de Hilbert, $|f|$ la norme de $f \in F$ dans F; soit $\mathcal{H} \subset F$ un espace préhilbertien séparé, $\|h\|$ la norme de h dans $\mathcal{H}$; on suppose que $|h| \leq c\|h\|$, $c =$ const. On donne sur $F \times \mathcal{H}$ une forme sesquilinéaire $E(f, h)$, ayant les propriétés :

(I) la forme linéaire $f \to E(f, h)$ est continue sur F, pour tout $h \in \mathcal{H}$;

(II) il existe un nombre $\alpha > 0$ tel que

$$\operatorname{Re} E(h, h) \geq \alpha \|h\|^2 \qquad \text{pour tout } h \in \mathcal{H}.$$

On montre facilement le

Théorème 1. — *On suppose que* (I) *et* (II) *ont lieu. Soit* $h \to L(h)$ *une forme semi-linéaire continue sur* $\mathcal{H}$. *Il existe alors un élément u de* F (en général non unique) *vérifiant*

$$E(u, h) = L(h) \qquad \textit{pour tout } h \in \mathcal{H}. \tag{1}$$

2. Soit Ω un ouvert quelconque de l'espace $R^n_x \times R_t$, $x = (x_1, \ldots, x_n)$; soit L^2 l'espace des (classes de) fonctions de carré sommable sur Ω, (f, g) le produit scalaire hilbertien dans L^2; $|f|_0^2 = (f, f)$. Soit $\mathcal{C}(\overline{\Omega})$ l'espace des fonctions indéfiniment différentiables et à support compact dans $\overline{\Omega}$. Soit $H^{m,0}(\Omega)$ le complété de $\mathcal{C}(\overline{\Omega})$ pour la structure préhilbertienne définie par la norme $|D^{m,0}u|$, avec

$$|D^{m,0}u|^2 = \sum_{|p| \leq m} |D^p_x u|_0^2 \quad (^2).$$

Soit $H^{m,0}_0(\Omega) = F(\Omega)$ l'adhérence dans $H^{m,0}(\Omega)$ de l'espace $\mathcal{D}(\Omega)$ des fonctions indéfiniment différentiables à support compact dans Ω. Le dual $F'(\Omega)$ de $F(\Omega)$ est l'espace des distributions sur Ω qui sont somme de dérivées en x d'ordre $\leq m$ de fonctions de L^2.

On donne sur Ω l'opérateur différentiel

$$A = \sum (-1)^{|p|} D^p_x (a_{pq}(x, t) D^q_x) \qquad (|p|, |q| \leq m), \tag{2}$$

les fonctions a_{pq} étant mesurables et bornées sur Ω, l'opérateur A étant elliptique au sens

(3) $$\mathrm{Re}(\mathrm{A}u, u) \geqq \alpha \,|\, \mathrm{D}^{m,0} u\,|^2, \qquad \alpha > 0,\ u \in \mathcal{D}(\Omega).$$

Soit L_t un opérateur différentiel en t, d'ordre quelconque, à coefficients indéfiniment différentiables. Soit $\mathrm{L}^\star$ défini par

$$\int \mathrm{L}u\,\bar{v}\,dt = \int u\,\overline{\mathrm{L}^\star v}\,dt \qquad \text{pour } u \in \mathcal{D}(\mathrm{R}), \qquad v \in \mathcal{D}(\mathrm{R}).$$

Théorème 2. — *On suppose que* $\mathrm{Re}\int u\,\overline{\mathrm{L}^\star u}\,dt \geqq 0$ *pour tout* $u \in \mathcal{D}(\mathrm{R})$. *On suppose que* (3) *a lieu. Pour tout* T *dans* $\mathrm{F}'(\Omega)$ *il existe alors u dans* $\mathrm{F}(\Omega)$ *solution de*

(4) $$\mathrm{A}u + \mathrm{L}_t u = \mathrm{T}.$$

Pour la démonstration on utilise le théorème 1 avec $\mathrm{F} = \mathrm{F}(\Omega)$,

$$\mathcal{H} = \mathcal{D}(\Omega), \qquad |h| = \|h\|, \qquad \mathrm{E}(f, h) = \langle \mathrm{A}f, \bar{h} \rangle + \langle f, \overline{\mathrm{L}^\star h} \rangle,$$

les crochets désignant la dualité entre $\mathcal{D}'(\Omega)$ et $\mathcal{D}(\Omega)$; (I) et (II) ont lieu.

Si la frontière de Ω est « régulière » on voit par des variantes simples de raisonnements usuels ([3]) que $\mathrm{F}(\Omega)$ est le sous-espace de $\mathrm{H}^{m,0}(\Omega)$ formé des fonctions nulles en moyenne ainsi que leurs dérivées d'ordre $\leqq m - 1$ sur les parties de la frontière de Ω dont les plans tangents ne sont pas perpendiculaires à l'axe des t. Le théorème 2 donne donc l'existence (sans l'unicité en général) d'une classe de problèmes aux limites.

3. On suppose maintenant que Ω vérifie les hypohèses (R) suivantes :

(R) Ω est contenu dans $t > 0$; sa frontière Γ est une variété de dimension n, indéfiniment différentiable ([4]) par morceaux, Ω étant d'un seul côté de Γ; on pose

$$\Omega_s = \Omega \cap \{ 0 < t < s \}; \qquad \Gamma_s = \Omega \cap \{ t = s \} \qquad (\text{non vide si } s > 0).$$

Soit Γ_0 l'intérieur de $\Omega \cap \{t = 0\}$ et soit $\Gamma' = \Gamma - \Gamma_0$; on suppose qu'il existe une suite d'ensembles O_i, $i = 1, 2, \ldots$, ouverts ou fermés, recouvrant Γ', avec la propriété suivante : O_i étant contenu dans $\alpha_i < t < \beta_i$ (ou $\alpha_i \leqq t \leqq \beta_i$), soit $\mathrm{Q}(\alpha_i, \beta_i)$ l'ensemble des points de $\mathrm{R}^n_\xi \times \mathrm{R}_\tau$ avec

$$-1 < \xi_i < 1, \qquad \alpha_i < \tau < \beta_i;$$

on suppose qu'il existe un homéomorphisme indéfiniment différentiable ([4]) h_i de $\overline{\mathrm{O}}_i$ sur $\overline{\mathrm{Q}(\alpha_i, \beta_i)}$, de $\mathrm{O}_i \cap \Omega$ sur la partie $\xi_n > 0$ de $\mathrm{Q}(\alpha_i, \beta_i)$ et de $\Gamma' \cap \overline{\mathrm{O}}_i$ sur $\overline{\mathrm{Q}(\alpha_i, \beta_i)} \cap \{ \xi_n = 0 \}$, tel que la coordonnée en τ de $h_i(x, t)$ soit égale à t.

Sur Ω on donne A comme en (2) mais les a_{pq} étant seulement bornés sur Ω_s, pour tout $s > 0$, et A étant elliptique au sens moins restrictif que voici :

(5) $$\begin{cases} \text{pour tout } s > 0, \text{ il existe } \lambda(s) \text{ et } \alpha(s) > 0 \\ \text{avec} \\ \mathrm{Re}(\mathrm{A}u, u) + \lambda(s)\,|\,u\,|_0^2 \geqq \alpha(s)\,|\,\mathrm{D}^{m,0}u\,|^2 \qquad \text{pour tout } u \in \mathcal{D}(\Omega_s). \end{cases}$$

Si u est dans $F(\Omega_s)$, avec $(\partial/\partial t)u \in F'(\Omega_s)$, alors on peut définir de façon unique les « valeurs » $u(.,0)$ de u sur Γ_0 de façon que $u(.,0)$ coïncide avec la restriction de u à Γ_0 lorsque u est continue dans $\overline{\Omega}$; $u(.,0)$ est localement dans L^2 sur Γ_0.

THÉORÈME 3. — *On suppose que Ω vérifie* (R) *et que* (5) *a lieu. On donne* $T \in \mathcal{D}'(\Omega)$ *dont la restriction à Ω_s est dans $F'(\Omega_s)$ pour tout $s > 0$. Il existe alors un élément u et un seul avec les propriétés :*

(6) $$Au + \frac{\partial}{\partial t}u = T,$$

(7) la restriction de u à chaque Ω_s est dans $F(\Omega_s)$,

(8) $$u(.,0) = 0 \text{ (sur } \Gamma_0).$$

Ce théorème résout les *problèmes mixtes* pour les opérateurs $A + (\partial/\partial t)$, les conditions aux limites étant du type « Dirichlet » ([5]); La démonstration repose sur le théorème 1 (comme au théorème 2) et sur l'étude des espaces fonctionnels introduits précédemment; une propriété essentielle pour la démonstration est la suivante : si $h \in F(\Omega)$ est tel que $\partial h/\partial t \in F'(\Omega)$, alors

$$-\left\langle h, \frac{\partial}{\partial t}\bar{h}\right\rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial t}h, \bar{h}\right\rangle \geq 0.$$

Si $h \in \mathcal{C}(\overline{\Omega})$, cette propriété résulte de (R); pour le cas général on montre que l'on peut approcher h par des fonctions de $\mathcal{C}(\overline{\Omega})$.

4. Tous les résultats précédents se généralisent sans difficulté nouvelle au cas de systèmes différentiels.

(*) Séance du 18 juin 1956.

([1]) Les démonstrations détaillées paraîtront prochainement.

([2]) Les notations sont celles de SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Paris, Hermann, 1950 et 1951. Des espaces de ce type ont déjà été introduits dans des problèmes elliptiques (*cf.* LIONS, *Acta Math.*, **94**, 1955, p. 13-153; p. 62). Des espaces voisins (non identiques) ont été récemment introduits par M. L. Gårding dans l'étude du problème de Cauchy pour les opérateurs hyperboliques (*Colloque de Nancy*, avril 1956).

([3]) *cf.* par exemple : DENY-LIONS, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1955, p. 305-370.

([4]) On ne cherche pas les hypothèses minima.

([5]) Pour les opérateurs du deuxième ordre $A = -$ Laplacien et une méthode complètement différente est donnée dans FICHERA, *Alcuni recenti sviluppi*, etc, Convegno Trieste, Agosto 1954, p. 174-227.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la formule de Buchheim.* Note de M. **GINO ARRIGHI**, présentée par M. Georges Darmois.

L'auteur donne une généralisation correcte (★), de la formule classique de Sylvester ([1]), la généralisation donnée par Buchheim ([2]) n'étant pas satisfaisante.

Partant de la formule de Sylvester ([1]) relative aux fonctions de matrices

ayant des racines caractéristiques toutes différentes, Buchheim [2] a donné une formule pour les matrices ayant des racines multiples.

Cette formule, citée en particulier par Élie Cartan [3] et Mac Duffee [4], n'est pas exacte, comme on peut aisément le constater. Cette Note a pour but de lui substituer une formule exacte.

Soient :

a. A, une matrice complexe d'ordre n, avec $m \leqq n$ racines caractéristiques distinctes ρ_s, d'ordre de multiplicité $i_s + 1$.

b. $\varphi(z)$, une fonction polydrome de la variable z ; à chaque racine on fait correspondre une détermination quelconque $\varphi_s(z)$ de cette fonction, cette détermination pouvant ou non être la même pour les différentes racines, mais telle cependant que ρ_s appartienne au domaine dans lequel $\varphi_s(z)$ est régulière.

c. $P(z)$ un polynome en z, de degré $n - 1 = m - 1 + \sum_{s=1}^{m} i_s$, satisfaisant aux conditions suivantes

$$\left[\left(\frac{d}{dz}\right)^{j_s} P(z)\right]_{z=\rho_s} = \left[\left(\frac{d}{dz}\right)^{j_s} \varphi(z)\right]_{z=\rho_s} \qquad (s=1, 2, \ldots, m;\ j_s = 0, 1, 2, \ldots, i_s).$$

Dans ces hypothèses et avec ces notations, on peut prendre

$$\varphi(A) = P(A)$$

comme définition restreinte de $\varphi(A)$, *fonction polydrome de la matrice* A. Il va sans dire que du choix fait en *b* de la détermination $\varphi_s(z)$ dérive la détermination $\varphi_s(A)$.

Le polynome $P(z)$ est déterminé par

$$P(z) = \sum_{s=1}^{m} \left\{ \frac{\varphi_s(z)}{\prod_{p=1}^{m}{}^{s} (z - \rho_p)^{i_p+1}} \right\}_{\rho_s}^{i_s} \prod_{q=1}^{m}{}^{s} (z - \rho_q)^{i_q+1}.$$

où dans les produits on suppose supprimé le facteur relatif à l'indice posé en haut à droite du symbole $\prod$, et où l'on introduit la notation

$$\{F(z)\}_{\lambda}^{l} = F(\lambda) + \frac{z-\lambda}{1!} F'(\lambda) + \frac{(z-\lambda)^2}{2!} F''(\lambda) + \ldots + \frac{(z-\lambda)^l}{l!} F^{(l)}(\lambda).$$

Nous aurons définitivement

$$(\star) \qquad \varphi(A) = \sum_{s=1}^{m} \left\{ \frac{\varphi_s(z)}{\prod_{p=1}^{m}{}^{s} (z - \rho_p)^{i_p+1}} \right\}_{\rho_s}^{i_s} \prod_{q=1}^{m}{}^{s} (A - \rho_q I)^{i_q+1},$$

où I est la matrice unitaire d'ordre n, et où l'on a maintenant

$$\{F(z)\}_\lambda^l = F(\lambda)I + F'(\lambda)\frac{A-\lambda I}{1!} + F''(\lambda)\frac{(A-\lambda I)^2}{2!} + \ldots + F^{(l)}(\lambda)\frac{(A-\lambda I)^l}{l!}.$$

C'est la formule (★) qu'on doit substituer à la formule de Buchheim. Quand on pose $m = n$ on retrouve la formule de Sylvester.

(1) *Phil. Mag. S. V.*, **16**, 1883, p. 267.
(2) *Phil. Mag. S. V.*, **22**, 1886, p. 173.
(3) *Encyclopédie des sciences mathématiques*, **1**, n° **1**, fasc. **3**, p. 438.
(4) *The theory of Matrices* (*Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete*, B. **2**, 1933, H **5**, p. 100).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la croissance des fonctions algébroïdes en rapport avec leurs dérivées.* Note de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Il est établi pour une algébroïde u une inégalité fondamentale analogue à celle de M. Milloux concernant une fonction méromorphe (1). Comme applications, sont obtenus quelques théorèmes sur les défauts absolus et les défauts relatifs pour u'. Dans le cas du type général, on trouve des résultats plus précis à l'aide de l'inégalité fondamentale due à M. H. Cartan.

1. Soit $u(x)$ la fonction algébroïde définie par une équation

$$\psi(u) = A_\nu u^\nu + A_{\nu-1}u^{\nu-1} + \ldots + A_0 = 0, \tag{1}$$

A_j ($j = 0, 1, \ldots, \nu$) étant des fonctions de x holomorphes pour $|x| < R \leqq \infty$ et ne s'annulant pas simultanément; soient ensuite a_h ($h = 1, \ldots, p$) p nombres finis distincts entre eux. Désignons par u_k ($k = 1, \ldots, \nu$) les ν branches de u et écrivons

$$\prod_{k=1}^{\nu}\prod_{h=1}^{p}\frac{1}{u_k - a_h} = \frac{\displaystyle\sum_{h=1}^{p} B_{1h}\frac{u'_1}{u_1 - a_h}\cdots\sum_{h=1}^{p} B_{\nu h}\frac{u'_\nu}{u_\nu - a_h}}{\displaystyle\prod_{k=1}^{\nu} u'_k}. \tag{2}$$

On en déduit, en posant $x = re^{i\varphi}$,

$$p\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\log|A_\nu(re^{i\varphi})|\,d\varphi + \sum_{h=1}^{p}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\log\left|\frac{1}{\psi(a_h)}\right|d\varphi \leqq \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sum_{k=1}^{\nu}\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{u'_k}\right|d\varphi$$
$$+ \nu\sum_{h=1}^{p} m\left(r, \frac{u'}{u - a_h}\right) + K - \sum_{k=1}^{\nu}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\overset{+}{\log}|F_k|\,d\varphi, \tag{3}$$

où $F_k = (u_k - a_1)(u_k - a_2)\ldots(u_k - a_p)$ et K ne dépend que des a_h. On applique au premier membre de (3) la formule de Jensen ; pour le second, on

minore son dernier terme et, si $\psi_1(u')=0$ est l'équation qui définit l'algébroïde dérivée u', on trouve

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sum_{k=1}^{\nu}\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{u'_k}\right|d\varphi=\nu\,T(r,u')-N\left(r,\frac{1}{\psi_1(0)}\right)+\log|C|,$$

C étant une certaine constante. On arrive ainsi à une inégalité de la forme

$$(4)\qquad \nu p\,T(r,u)<\nu\,T(r,u')+\sum_{h=1}^{p}N\left(r,\frac{1}{\psi(a_h)}\right)-N\left(r,\frac{1}{\psi_1(0)}\right)+Q(r).$$

Alors à l'aide de l'inégalité fondamentale connue, par exemple celle donnée par Valiron ([2]), on obtient le théorème en vue

THÉORÈME I. — *Soit $u(x)$ une fonction algébroïde méromorphe pour $|x|<R\leq\infty$, définie par* (1); *soient ensuite $a_h(h=1,\ldots,p)$ p nombres finis et distincts entre eux et $b_i(i=1,\ldots,q)$ q nombres non nuls (finis ou non) distincts entre eux. Si $\psi_1(u')=0$ est l'équation définissant l'algébroïde u', on a l'inégalité*

$$(5)\qquad \nu p(q+1-2\nu)\,T(r,u)<(q+1-2\nu)\sum_{h=1}^{p}N\left(r,\frac{1}{\psi(a_h)}\right)+\sum_{i=1}^{q}N\left(r,\frac{1}{\psi_1(b_i)}\right)$$
$$-(q-2\nu)\,N\left(r,\frac{1}{\psi_1(0)}\right)+S_1(r,u).$$

$S_1(r,u)$ *est le reste qui vérifie les conditions habituelles.*

Remarque. — L'inégalité (5) peut être encore remplacée par la suivante :

$$(5')\qquad \nu[pq-2(p+1)(\nu-1)]\,T(r,u)<2N\left(r,\frac{1}{A_\nu}\right)+(q+2-2\nu)\sum_{h=1}^{p}N\left(r,\frac{1}{\psi(a_h)}\right)$$
$$+\sum_{i=1}^{q}N\left(r,\frac{1}{\psi(b_i)}\right)$$
$$-(q+1-2\nu)\,N\left(r,\frac{1}{\psi_1(0)}\right)+S_1(r,u).$$

2. *Cas des algébroïdes du type général.* — A l'aide de l'inégalité fondamentale due à M. H. Cartan ([3]), on obtient, au lieu de (5), l'inégalité plus précise

$$(6)\qquad \nu p(q-\nu)\,T(r,u)<(q-\nu)\sum_{h=1}^{p}N\left(r,\frac{1}{\psi(a_h)}\right)+\sum_{i=1}^{q}N\left(r,\frac{1}{\psi_1(b_i)}\right)$$
$$-(q-\nu-1)\,N\left(r,\frac{1}{\psi_1(0)}\right)+S_1(r,u).$$

3. Considérons une algébroïde u méromorphe dans tout le plan; appelons *défaut absolu* et *défaut relatif* d'une valeur α pour u' les expressions

$$\delta'_a(\alpha)=1-\varlimsup_{r\to\infty}\frac{N\left(r,\frac{1}{\psi_1(\alpha)}\right)}{\nu\,T(r,u')}\qquad\text{et}\qquad \delta'_r(\alpha)=1-\varlimsup_{r\to\infty}\frac{N\left(r,\frac{1}{\psi_1(\alpha)}\right)}{\nu\,T(r,u)}$$

respectivement.

Il est évident que $0 \leqq \delta'_a(\alpha) \leqq 1$ et $\delta'_r(\alpha) \leqq 1$; dans le cas où u est dépourvu d'intervalles extraordinaires, on démontre que

$$\delta'_r(\alpha) \geqq -(2\nu - 1) + 2\nu\delta'_a(\alpha).$$

De cette inégalité résulte que $\delta'_r(\alpha) \geqq -(2\nu - 1)$; en particulier, pour $\nu = 1$, on retrouve la limite donnée par M. Milloux dans le cas des fonctions méromorphes.

Au moyen de (4) et de l'inégalité

$$(7) \qquad \nu[q - 2(\nu - 1)]\,T(r, u') < N\left(r, \frac{1}{\psi_1(\infty)}\right) + N\left(r, \frac{1}{\psi_1(0)}\right) + \sum_{i=1}^{q} N\left(r, \frac{1}{\psi_1(b_i)}\right) + S(r, u'),$$

obtenue en appliquant l'inégalité fondamentale de Valiron à u', on trouve les propositions suivantes sur les défauts absolus :

Théorème II. — *Soit u une algébroïde à ν branches et méromorphe dans tout le plan; on suppose qu'elle admet des valeurs déficientes finies avec δ comme somme de leurs défauts et l'on désigne par $\delta(\infty)$ le défaut de l'infini, qui peut être nul. Si u' admet des valeurs finies non nulles comme valeurs déficientes et si la somme δ'_a de leurs défauts absolus est $> 2\nu - 1$, on a*

$$(8) \qquad \delta[\delta'_a - 2(\nu - 1)] < 2[\nu - \delta(\infty)].$$

Corollaire. — *On conserve la première partie de l'énoncé précédent et la signification de δ'_a. Si $\delta(\infty) = 1$, on a ou bien $\delta \leqq 2(\nu - 1)$ ou bien $\delta'_a < 2\nu - 1$.*

Théorème III. — *Étant donnée une algébroïde u comme dans le théorème* II *avec les mêmes significations pour δ et $\delta(\infty)$, on suppose que u' admet zéro et d'autres valeurs finies comme valeurs déficientes; on désigne par $\delta'_a(0)$ le défaut absolu de zéro et par δ'_a la somme des défauts absolus de ces autres valeurs. Si $\delta'_a \leqq 2\nu - 1$ et $\delta'_a + \delta'_a(0) > 2\nu - 1$, on a*

$$(9) \qquad \delta[\delta'_a + \delta'_a(0) - 2\nu + 1] < 2[\nu - \delta(\infty)]\,\delta'_a(0).$$

Corollaire. — *On conserve la première partie de l'énoncé du théorème précédent; si $\delta(\infty) = 1$, l'une des trois circonstances suivantes se présente nécessairement : ou bien $\delta < 2(\nu - 1)$, ou bien $\delta'_a(0) = 0$, ou bien $\delta'_a + \delta'_a(0) \leqq 2\nu - 1$.*

En ce qui concerne les défauts relatifs, le théorème I permet de démontrer les suivants :

Théorème IV. — *Étant donnée une algébroïde comme précédemment, on suppose qu'elle admet des valeurs déficientes finies avec δ comme somme de leurs défauts. Si u' admet comme valeurs déficientes q valeurs (finies ou non) différentes de zéro, la somme δ'_r de leurs défauts relatifs vérifie pour $q \geqq 2\nu$ l'inégalité*

$$(10) \qquad \delta'_r \leqq q - (q + 1 - 2\nu)\delta.$$

Théorème V. — *u et δ étant défini scomme dans le théorème précédent, on suppose que l'infini a un défaut désigné par $\delta(\infty)$. Si u' admet q valeurs déficientes relatives qui sont finies et différentes de zéro, la somme δ'_r de leurs défauts relatifs vérifie, pour $q \geqq 2\nu - 1$, l'inégalité*

$$(11) \qquad \delta'_r \leqq 2\nu + q - (q+2-2\nu)\delta - 2\delta(\infty).$$

(1) Milloux, *Ann. Éc. Norm.*, (3), **63**, fasc. 4, p. 289-316.
(2) Valiron, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 623. Une telle inégalité a été aussi obtenue par M. H. L. Selberg, *Mat. Z.*, **31**, 1930, p. 700.
(3) *Mathematica*, **7**, 1933, p. 5-29.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Quelques applications du principe de la métrique hyperbolique*. Note de M. Corneliu Constantinescu, présentée par M. Jacques Hadamard.

A l'aide du principe de la métrique hyperbolique on approfondit le théorème de Landau donnant une limitation du rayon du cercle dans lequel une fonction méromorphe omet trois valeurs. En utilisant le même principe on démontre un théorème analogue au théorème de Julia.

1. Considérons trois points a, b, c, situés dans le plan complexe z à distance finie et soit $D(a, b, c)$ le domaine complémentaire. Comme d'habitude, à l'aide de la fonction modulaire, on introduit dans ce domaine une métrique hyperbolique; nous désignerons par $[z_1, z_2]$ la distance hyperbolique entre les points $z_1, z_2 \in D(a, b, c)$ et par (z_1, z_2) la distance sphérique (1) entre les mêmes points. La métrique hyperbolique de $D(a, b, c)$ est entièrement déterminée par le coefficient $I[z, D(a, b, c)] = \lim_{z' \to z} [z', z]/(z', z)$ que nous appellerons *coefficient de déformation* de la métrique hyperbolique. C'est un invariant par rapport aux rotations de la sphère. Une valeur approximative en est donnée (2) par le

Lemme 1. — *Si $l_1 \leqq l_2 \leqq l_3$ sont les distances euclidiennes entre les points a, b, c, on peut écrire l'inégalité,*

$$I[\infty, D(a, b, c)] \geqq \min\left(Bl_3 : \log\frac{l_2}{l_1}, Bl_3\right)$$

où B *est une constante positive absolue.*

Pour utiliser ce lemme nous introduirons la notion de *dispersion* d'un ensemble fermé de points.

Définition. — *Par dispersion d'un ensemble de trois points a, b, c, on entend le nombre*

$$\varepsilon(a, b, c) = \min\{(a, b), (b, c), (c, a)\}.$$

La dispersion d'un ensemble fermé F *sera le nombre*

$$\varepsilon(F) = \sup_{a, b, c \in F} \varepsilon(a, b, c).$$

On peut démontrer facilement, en utilisant le lemme 1, l'inégalité

$$I[\infty, D(a, b, c)] \geqq 2B \operatorname{tg} \frac{\varepsilon(a, b, c)}{2}.$$

Les deux membres de cette inégalité étant invariants par rapport aux rotations de la sphère, il en résulte le

LEMME 2. — *Tout point $z \in D(a, b, c)$ satisfait à l'inégalité*

$$I[z, D(a, b, c)] \geqq 2B \operatorname{tg} \frac{\varepsilon(a, b, c)}{2}$$

A l'aide de ce lemme nous démontrerons le théorème de Landau sous la forme suivante

THÉORÈME 1. — *Soit $w(z)$ une fonction méromorphe dans $|z| < R$. Si l'ensemble des points omis par la fonction $w(z)$ a une dispersion plus grande que ε, alors*

$$R \geqq \frac{\operatorname{ctg} \frac{\varepsilon}{2}}{2B \mathcal{D} f(0)},$$

où $\mathcal{D} f(0)$ est la dérivée sphérique de $f(z)$ en $z = 0$.

On voit que $1/R$ est ici majoré uniformément pour toutes les fonctions dont les valeurs omises ont une dispersion plus grande que ε. Soit F l'ensemble des valeurs omises par $w(z)$ et a, b, c, trois points de F tels que $\varepsilon(a, b, c) \geqq \varepsilon$. Pour $|z| < R$ les valeurs de $w(z)$ se trouvent dans le domaine $D(a, b, c)$; en raison du principe de la métrique hyperbolique ([3]) nous aurons $d\sigma_w \leqq d\sigma_z$. Mais d'autre part, nous avons à l'origine $d\sigma_z = |dz|/R$ et le lemme 2 donne l'inégalité $d\sigma_w = I[\infty, D(a, b, c)]\, ds_w \geqq 2B \operatorname{tg} \varepsilon/2\, ds_w$. L'inégalité à démontrer en résulte, vu la relation $\mathcal{D} f(0) = ds_w |dz|$.

2. Le lemme 2 nous permet encore de compléter le théorème de Julia. Pour la démonstration nous supposerons que dans le cercle C_0: $|z - re^{i\theta}| < R$ la fonction méromorphe $w(z)$ omet trois valeurs $a(\theta)$, $b(\theta)$, $c(\theta)$. Dans le cercle C_0, $w(z)$ prend donc des valeurs du domaine complémentaire $D[a(\theta), b(\theta), c(\theta)]$; en raison du principe de la métrique hyperbolique, l'aire hyperbolique $d\omega(\theta)$ de l'image du domaine élémentaire $r \leqq |z| \leqq r + dr$, $\theta \leqq \arg z \leqq \theta + d\theta$ sera au plus égale à l'aire hyperbolique de ce même domaine, mesurée dans la métrique hyperbolique du cercle C_0, soit $d\omega(\theta) \leqq r\, dr\, d\theta / R^2$. Mais

$$d\omega(\theta) = I^2[w(re^{i\theta}), D(a(\theta), b(\theta), c(\theta))]\, dS(\theta)$$

où $dS(\theta)$ est l'aire sphérique de l'image du domaine $r \leqq |z| \leqq r + dr$, $\theta \leqq \arg z \leqq \theta + d\theta$. Du lemme 2, il résulte que

$$4B^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\varepsilon[a(\theta), b(\theta), c(\theta)]}{2}\, dS(\theta) \leqq d\omega(\theta) \leqq \frac{r\, dr\, d\theta}{R^2}.$$

Si pour chaque $\theta(0 \leqq \theta < 2\pi)$, on a $\varepsilon[a(\theta), b(\theta), c(\theta)] \geqq \varepsilon$, il résulte par intégration $4B^2 \operatorname{tg}^2 \varepsilon/2 \leqq 2\pi r\, dr/R^2$ où $A(r)$ est l'aire sphérique de l'image riemannienne du cercle $|z| \leqq r$. La dernière inégalité nous conduit au

THÉORÈME 2. — *Soit $w(z)$ une fonction méromorphe, $T(r, w)$ sa fonction caractéristique et $q(r)$ une fonction réelle pour laquelle*

$$\limsup_{r \to \infty} [q(r)]^2 \frac{d^2 T(r, w)}{(d \log r)^2} = \infty.$$

Pour toute suite de nombres positifs $0 < \rho_1 < \rho_2 < \ldots < \rho_n < \ldots$, $\lim_{n \to \infty} \rho_n = \infty$, il existe une suite de cercles

$$C_n : |z - r_n e^{i\theta_n}| < r_n q(r_n), \qquad r_n > \rho_n,$$

tels que dans $\bigcup_{n=1}^{\infty} C_n$, $w(z)$ omet tout au plus deux valeurs.

On considère une suite de nombres réels r_n, $r_n > \rho_n$ pour laquelle est vérifiée l'égalité

$$\lim_{n \to \infty} [q(r_n)]^2 \left[\frac{d^2 T(r, w)}{(d \log r)^2}\right]_{r = r_n} = \infty$$

ou l'égalité équivalente

$$\lim_{n \to \infty} [q(r_n)]^2 \left[\frac{dA(r)}{d \log r}\right]_{r = r_n} = \infty.$$

Si ε_n est défini par l'égalité

$$\frac{2\pi}{4B^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\varepsilon_n}{2}} = \sqrt{[q(r_n)]^2 \left[\frac{dA(r)}{d \log r}\right]_{r = r_n}}$$

et si, dans chaque cercle $C_0 : |z - r_n e^{i\theta}| < r_{nq}(r_n)$ la fonction $w(z)$ omet trois valeurs de dispersion plus grande que ε_n, alors de l'inégalité précédente résulte

$$[q(r_n)]^2 \left[\frac{dA(r)}{d \log r}\right]_{r = r_n} \leqq \frac{2\pi}{4B^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\varepsilon_n}{2}} = \sqrt{[q(r_n)]^2 \left[\frac{dA(r)}{d \log r}\right]_{r = r_n}}$$

ce qui est impossible, vu que la limite est infinie. Donc pour chaque n il existe un cercle $C_n : |z - r_n e^{i\theta_n}| < r_n q(r_n)$ dans lequel les valeurs omises par $w(z)$ ont une dispersion plus petite que ε_n ; comme $\varepsilon_n \to 0$ le théorème est démontré. On en déduit le

THÉORÈME 3. — *Toute fonction méromorphe $w(z)$ pour laquelle*

$$\limsup_{n \to \infty} \frac{T(r, w)}{r^\rho} = \infty, \quad \rho > 0,$$

possède pour chaque $\varepsilon > 0$ et pour chaque suite $0 < \rho_1 < \rho_2 < \ldots < \rho_n < \ldots$,

$\lim_{n \to \infty} \rho_n = \infty$ *une suite de cercles*

$$C_n : |z - z_n| < \varepsilon |z_n|^{1-\hbar}, \qquad |z_n| > \rho_n$$

de sorte que dans $\bigcup_{n=1}^{\infty} C_n$, $w(z)$ *omet tout au plus deux valeurs.*

(1) *Voir* par exemple R. NEVANLINNA, *Eindeutige analytische Funktionen*, II[e] Auflage 1953, p. 49.

(2) Les calculs complets ainsi que le développement de cette Note paraîtront dans les *Mathematische Nachrichten* (*Berlin*).

(3) *Voir* par exemple R. NEVANLINNA, *Eindeutige analytische Funktionen*. Zweite Auflage, Springer, Berlin, 1953, p. 49.

AÉROTHERMIQUE. — *Flux thermique provoqué par le mouvement pulsatoire d'un fluide.* Note de M. **ADALBERT OUDART**, présentée par M. Maurice Roy.

Il s'agit d'un milieu visqueux incompressible contenu entre deux parois planes, parallèles, fixes et indéfinies. Ce milieu est soumis à un gradient de pression pulsatoire parallèlement aux parois, sans qu'il y ait écoulement moyen. Il en résulte une dissipation d'énergie et un flux thermique pariétal.

1. La solution analytique du problème du mouvement a été donnée par l'auteur dans des Mémoires, rapports non publiés (octobre 1952 et février 1954) de l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques.

Pour le gradient longitudinal de pression :

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} = \mathrm{K}\cos nt = \mathcal{R}(\mathrm{K}\, e^{-int}),$$

on obtient la distribution transversale de vitesses :

$$u = \mathcal{R}\left[i\frac{\mathrm{K}}{n}\, e^{\mathrm{int}}\left(1 - \frac{\cos\omega y}{\cos\omega\hbar}\right)\right], \qquad \text{où} \quad \omega = \sqrt{-\frac{in\rho}{\mu}},$$

avec $\mathcal{R}$, partie réelle d'un nombre complexe; μ, viscosité; ρ, masse spécifique; t, temps; $2\hbar$, distance des deux plans parallèles.

2. En introduisant cette solution des équations de Navier-Stokes dans la « relation supplémentaire » fournie par la Thermodynamique, on obtient une équation aux dérivées partielles de second ordre et linéaire à l'égard de la température T instantanée.

Quelques résultats sur les moyennes temporelles sont donnés ci-après dans le cas d'une température de paroi T_p maintenue constante.

3. La température moyenne $\overline{T}_0$ sur l'axe est donnée par la formule

$$\overline{T}_0 - T_p = \frac{\mu u_1^2}{4\lambda}, \tag{1}$$

avec λ, conductivité thermique.

4. La densité du flux thermique pariétal moyen $\overline{q}_{\hbar}$ est donnée par la formule

$$(2) \qquad \overline{q}_{\hbar} = \frac{\mu u_1^2}{4\pi} \frac{f}{\hbar} \frac{\operatorname{sh} 2f - \sin 2f}{\operatorname{ch} 2f + \cos 2f}$$

avec

$$\frac{f}{\hbar} = \sqrt{\frac{n\rho}{2\mu}} \qquad \text{et} \qquad u_1 = \frac{K}{n}.$$

La grandeur u_1 est homogène à une vitesse, elle fixe l'importance du mouvement pulsatoire.

Pour n (donc f) grand, on a ainsi

$$(3) \qquad \overline{q}_{\hbar} = \frac{u_1^2}{4} \sqrt{\frac{\mu\rho}{\pi}} \sqrt{N},$$

avec $N = n/2\pi$, fréquence des pulsations. Dans ce cas, u_1 est très voisin de la vitesse pulsatoire maximum dans le plan de symétrie.

5. La distance entre les deux plans n'intervient pas plus sur le flux thermique pariétal moyen que sur la température moyenne dans le plan de symétrie $y = 0$.

6. Les formules précédentes montrent l'importance que peuvent prendre les transferts pariétaux aux hautes fréquences. Ce résultat peut être rapproché des phénomènes thermiques découverts dans les tubes résonateurs ([1]), ainsi que des échauffements excessifs qui se manifestent aux ventres des ondes stationnaires dans certaines circonstances, le problème ci-dessus offrant quelque analogie, malgré l'incompressibilité admise, avec celui de tels mouvements d'ondes.

(1) H. SPRENGER, *Mitt. aus dem Inst. für Aerodynamik*, *E. T. H.*, Zürich, n° 21, 1954.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Déformation plastique à basse température de monocristaux d'aluminium raffiné*. Note (*) de M. **BERNARD JAOUL**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les courbes de déformation des monocristaux à basse température ne sont que très peu influencées par l'orientation du cristal; d'ailleurs, la géométrie de la déformation a, pour tous les essais de traction à — 195°, la même allure. L'étude de la variation de la vitesse de consolidation depuis l'origine des courbes montre que le mécanisme d'écrouissage proposé par Friedel commence à se développer dès la limite élastique.

Au cours d'une étude de la forme des courbes de traction de monocristaux d'aluminum ([1]), nous avions constaté que le « glissement facile » ou, plus précisément ([2]), la portion de courbe à concavité tournée vers le haut variait notablement en fonction de l'orientation de l'axe de l'éprouvette. Cela était dû à la variation de la géométrie de la déformation et le point d'inflexion des

courbes, correspondant à la fin de ce premier domaine, se trouvait à des glissements variant de 1,4 à 8 %. Par contre, le cisaillement au point d'inflexion restait constant (*fig.* 1).

Blewitt ([3]) et W. Staubwasser ([4]) ont observé que les courbes de traction de monocristaux de cuivre et d'aluminium à diverses températures gardaient la même forme près de l'origine, mais que le premier domaine était plus ou moins développé : l'apparition du deuxième régime de déformation, à consolidation parabolique, avait lieu pour une tension d'autant plus forte que la température était plus basse. D'autre part, dans le cas du cuivre ([3]), la pente de la partie presque linéaire de la courbe était égale à G/200, G étant le module de cisaillement.

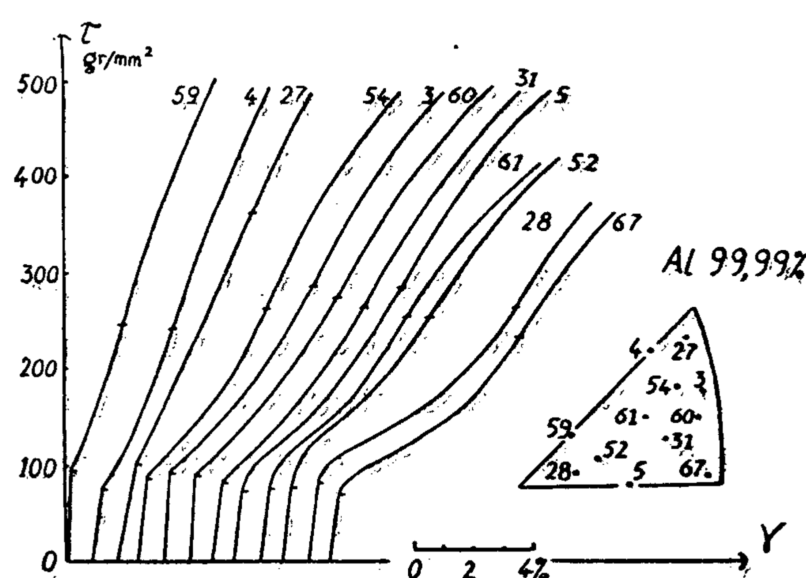


Fig. 1. — Traction à + 20°.

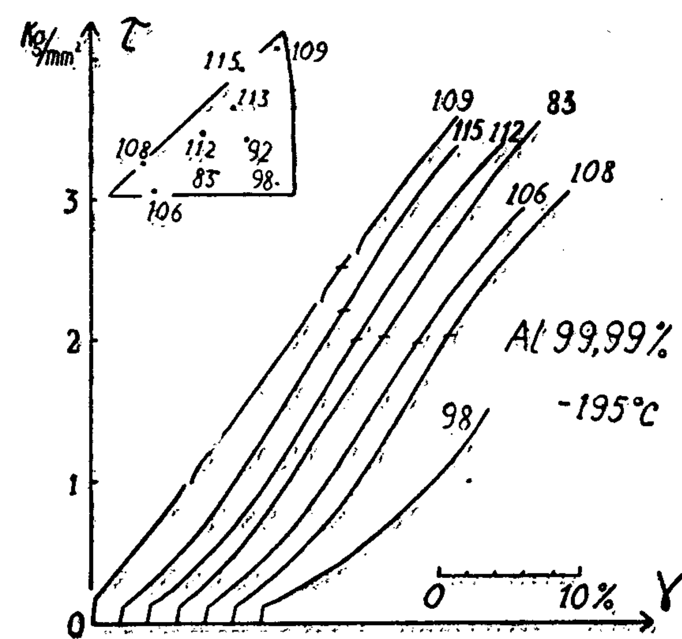


Fig. 2. — Traction à — 195°.

Courbes de cisaillement en fonction du glissement pour des éprouvettes d'aluminium raffiné de diverses orientations.

Reprenant des essais sur l'aluminium raffiné, à des températures de — 75 et — 195°, nous avons cherché comment variaient ces caractéristiques en fonction de l'orientation. Les courbes de traction ont été enregistrées avec une micromachine Chevenard modifiée pour des essais à basse température; elles présentent toutes les caractéristiques habituelles : limite élastique franche, première partie à concavité tournée vers le haut, puis courbe d'écrouissage parabolique.

La figure 2 représente la forme de quelques courbes de traction traduites en coordonnées : cisaillement et glissement dans la direction de glissement principal. Contrairement à ce que nous avions observé à la température ambiante (*fig.* 1), la variation de forme en fonction de l'orientation n'est pas très importante.

Nous pouvons résumer les caractéristiques dans le tableau suivant, donnant les valeurs du cisaillement critique τ_0 et des coordonnées, τ_i et γ_i, du début de la portion parabolique (inflexion de la courbe) :

Éprouvette n°		τ_0 (kg/mm²).		τ_i (kg/mm²).		γ_i (%).	
+ 20°.	— 195°.	+ 20°.	— 195°.	+ 20°.	— 195°.	+ 20°.	— 195°.
27	109	0,110	0,180	0,37	2,55	5,1	18
4	115	0,080	0,125	0,25	2,2	2,7	16
61	112	0,085	0,140	0,25	2,0	4,2	15
5	83	0,075	0,115	0,28	2,0	6,0	14,5
28	106	0,080	0,120	0,27	1,9	7,8	14,5
67	98	0,075	0,125	0,24	–	6,5	–
59	108	0,095	0,120	0,24	2,0	1,7	15,5
Moyennes (*)...		0,080	0,125	0,26	2,0	–	15

(*) L'éprouvette d'orientation voisine de (111) n'a pas été prise en considération [1]. La courbe de traction à — 195° présente d'ailleurs des décrochements (*fig.* 2) qui peuvent correspondre à la formation de grosses bandes visibles au microscope optique; mais leur nature n'a pas pu être déterminée.

On voit qu'à basse température le glissement correspondant au premier domaine est sensiblement indépendant de l'orientation, mais est nettement plus fort qu'à l'ambiante. Le cisaillement au point d'inflexion a, lui aussi, beaucoup augmenté (six fois), tandis que le cisaillement critique a relativement peu varié (50 %).

Quelques essais faits à — 75° ont donné les valeurs moyennes suivantes :

$$\tau_0 = 0,100 \text{ kg/mm}^2,$$
$$\tau_i = 0,550 \text{ kg/mm}^2,$$
$$\gamma_i = 6\ \%.$$

Cette disparition de l'influence de l'orientation sur la forme de la courbe de déformation plastique à basse température peut être liée au fait que l'aspect géométrique de la déformation est tout à fait différent de celui que l'on observe après traction à la température ambiante; on ne retrouve plus pour les glissements et les hétérogénéités la nette classification que nous avions constatée [5]. La structure de déformation, quelle que soit l'orientation, est beaucoup plus brouillée : les glissements sont très fins et nombreux, mais en général assez courts et sinueux; d'autre part, on observe dans tous les cas, même pour de faibles déformations (1,5 %), la présence de deux systèmes de lignes, parfois trois, formant des bandes plus ou moins enchevêtrées. Il est vraisemblable que le glissement sur des plans moins bien orientés est relativement plus facile qu'à l'ambiante, les tensions créées par les empilements de dislocations étant beaucoup plus fortes à basse température [6].

On remarque sur les figures que la pente de la tangente au point d'inflexion varie de 3 à 15 kg/mm² pour les déformations à l'ambiante, mais reste constante à — 195° et égale à 15 kg/mm², valeur très proche de celle observée par Blewitt sur le cuivre (pour l'aluminium, G/200 = 14).

L'éprouvette qui, par déformation à l'ambiante, pourrait présenter autant de systèmes de glissement que l'on peut en observer à — 195° aurait son axe sur

la zone (100)-(111) (deux systèmes équivalents), près de (100) (huit systèmes possibles). L'éprouvette n° 59 correspond à ces conditions; or, précisément, sa vitesse d'écrouissage au point d'inflexion est de 15 kg/mm², soit la même qu'à basse température. La pente de la courbe n'est donc pas fonction de la température; elle ne dépend que du nombre de systèmes de glissement actifs.

Ainsi que nous l'avions déjà constaté pour les essais à l'ambiante ([7]), la pente à l'origine de la partie plastique est, avec une assez bonne précision, égale à la moitié de la pente au point d'inflexion, soit sensiblement G/400. Pour expliquer le fait que la courbe est sensiblement rectiligne avant le point d'inflexion, J. Friedel ([8]) avait supposé que chaque source de dislocations devait être enfermée entre quatre barrières de Cottrell qui étaient formées au début de la partie rectiligne. Mais, en réalité, la vitesse d'écrouissage croît régulièrement jusqu'au point où la courbe s'infléchit; la valeur de la pente à l'origine conduit à supposer qu'il existe déjà un nombre important de barrières à la limite élastique et que celles-ci se développent jusqu'à former un réseau complet autour de chaque source quand la pente G/200 est atteinte.

(*) Séance du 18 juin 1956.

([1]) B. Jaoul et I. Bricot, *Rev. Metal.*, 52-8, 1955, p. 629.

([2]) Le véritable « glissement facile », ou déformation sans consolidation, ne se rencontre réellement que dans les cristaux hexagonaux.

([3]) T. H. Blewitt, R. R. Coltman et J. K. Redman, *Phys. Soc. London*, 1955, p. 369.

([4]) *Dissertation*, Göttingen, 1954.

([5]) B. Jaoul et P. Lacombe, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2411; **242**, 1956, p. 1994.

([6]) La constance de τ_i et de γ_i (comptés dans la direction du glissement principal) montre d'ailleurs que la contribution des glissements sur d'autres plans reste sensiblement la même pour les orientations que nous avons considérées.

([7]) B. Jaoul, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 161.

([8]) *Phil. Mag.*, 7-46, 1955, p. 1169.

RELATIVITÉ. — *Théorie unitaire et électromagnétisme dans la matière.*

Note (*) de Mme **Françoise Maurer-Tison**, présentée par M. Georges Darmois.

Interprétation des variétés caractéristiques de la théorie unitaire du champ comme surfaces d'ondes gravitationnelles et électromagnétiques. Les équations de liaison entre le champ $H_{\alpha\beta}$ et l'induction $G_{\alpha\beta}$ suggèrent le choix $H_{\alpha\beta} = C m_{\alpha\beta}$ (C, scalaire).

1. Étudiant dans une Note précédente ([1]) les variétés caractéristiques de la théorie unitaire du champ, j'ai montré qu'en chaque point de V_4 le cône caractéristique était décomposé en deux cônes :

$$(C_1) : \quad l_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta = 0;$$

$$(C_2) : \quad \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta = 0,$$

$$\gamma^{\alpha\beta} = \frac{2h}{g} h^{\alpha\beta} - l^{\alpha\beta} \qquad [(C_1) \text{ intérieur à } (C_2)].$$

Une circonstance analogue se présente en relativité générale ([2]), ([3]), lorsqu'on étudie le problème de Cauchy pour les équations de Maxwell-Einstein dans un schéma électromagnétique caractérisé par la donnée de deux tenseurs antisymétriques, le champ $H_{\alpha\beta}$ (champ électrique-induction magnétique), l'induction $G_{\alpha\beta}$ (induction électrique-champ magnétique). En effet, si l'espace temps considéré est muni de la métrique $ds^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$, l'étude de la structure des équations classiques :

$$\gamma^{\alpha\rho}\nabla_\alpha G_{\rho\beta} = J_\beta, \qquad \frac{1}{2}\eta^{\alpha\beta\gamma\delta}\partial_\alpha H_{\beta\gamma} = 0 \qquad (\nabla_\alpha,\ \text{dérivation covariante})$$

où $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$ satisfont aux équations dites de liaison

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{\mu} H_{\alpha\beta} + \frac{1-\lambda\mu}{\mu}(H_{\rho\alpha}u^\rho u_\beta - H_{\rho\beta}u^\rho u_\alpha) \tag{1.1}$$

(u, vecteur vitesse unitaire; λ, pouvoir diélectrique; μ, perméabilité magnétique) met en évidence des surfaces d'ondes électromagnétiques $f(x^\alpha) = 0$ telles que

$$[\gamma^{\alpha\beta} - (1-\lambda\mu)\, u^\alpha u^\beta]\, \partial_\alpha f\, \partial_\beta f = 0$$

les surfaces d'ondes gravitationnelles satisfaisant à

$$\gamma^{\alpha\beta}\, \partial_\alpha f\, \partial_\beta f = 0.$$

2. Afin d'exploiter l'analogie que je viens de souligner, j'adopterai provisoirement l'attitude suivante : je me donne sur une variété V_4 un tenseur $g_{\alpha\beta}$ satisfaisant aux hypothèses de la théorie unitaire et dont les composantes ont des dérivées partielles premières continues; par là même se trouvent donnés en chaque point de V_4 les cônes (C_1) et (C_2). Sur une hypersurface $S(x^0 = 0)$ nous supposons donnés les $g_{\alpha\beta}$ et leurs dérivées d'indice 1, les composantes $G_{\alpha\beta}$ et $H_{\alpha\beta}$ des deux champs qui sont supposés satisfaire aux équations

$$D_\beta \equiv \gamma^{\alpha\rho}\partial_\alpha G_{\rho\beta} + \Phi_\beta = 0, \tag{2.1}$$

$$E^\delta \equiv \frac{1}{2}\eta^{\alpha\beta\gamma\delta}\partial_\alpha H_{\beta\gamma} = 0, \tag{2.2}$$

où les Φ_β ont des valeurs connues sur S.

Nous nous proposons de rechercher des équations de liaison telles que les dérivées d'indice 1 du champ (ou de l'induction) ne puissent être discontinues qu'à la traversée d'hypersurfaces tangentes au cône (C_1). Pour $l^{00} \neq 0$ on doit donc pouvoir calculer les dérivées obliques de $H_{\alpha\beta}$ en fonction des données précédentes sur S (données de Cauchy).

La relation

$$G_{\rho\beta} = l^{\lambda\mu}\gamma_{\rho\mu}H_{\lambda\beta}. \tag{2.3}$$

définit une solution du problème posé, si l'on fait abstraction de l'antisymétrie naturellement imposée à $G_{\rho\beta}$.

En effet, tenant compte de (2.3), (2.1) prend la forme

$$D_\beta \equiv l^{\alpha\lambda}\partial_\alpha H_{\lambda\beta} + \gamma^{\alpha\rho} H_{\lambda\beta}\partial_\alpha(l^{\lambda\mu}\gamma_{\rho\mu}) + \Phi_\beta = 0 \tag{2.4}$$

faisons apparaître les $\partial_0 H_{\alpha\beta}$:

$$D_i \equiv l^{00}\partial_0 H_{0i} + l^{0k}\partial_0 H_{ki} + \delta_i(d.C) = 0, \tag{2.5}$$

$$D_0 \equiv l^{0i}\partial_0 H_{i0} + \delta_0(d.C) = 0, \tag{2.6}$$

les δ_λ désignent des quantités calculables sur S a partir des données de Cauchy $(d.C)$. La combinaison

$$Q^0 \equiv l^{0i} D_i + l^{00} D_0 \tag{2.7}$$

ne dépend que des données de Cauchy. Pour $l^{00} \neq 0$, on peut substituer à (2.6) la combinaison linéaire des (2.4) définie par (2.7).

De même, (2.2) se décompose en

$$E^i \equiv \frac{1}{2}\eta^{0jki}\partial_0 H_{jk} + \varepsilon^i(d.C) = 0, \tag{2.8}$$

$$E^0 = \frac{1}{2}\eta^{jkl0}\partial_j H_{kl} = 0, \tag{2.9}$$

(2.7) et (2.9) fournissent des conditions que les données de Cauchy doivent vérifier sur S. (2.8) donne les $\partial_0 H_{jk}$ et (2.5) permet alors de calculer $\partial_0 H_{0i}$ si $l^{00} \neq 0$.

3. Il est naturel d'identifier (2.2) avec les équations du champ unitaire

$$\partial_\rho \mathfrak{g}^{[\rho\beta]} = 0, \tag{3.1}$$

je vais proposer un choix de $H_{\alpha\beta}$ en fonction des potentiels qui, d'une part rende l'expression (2.3) de $G_{\rho\beta}$ antisymétrique, et d'autre part réduise (2.2) à (3.1).

Donnons une autre expression de l'opérateur linéaire $l^{\alpha\lambda}\gamma_{\alpha\rho}$. Par des méthodes analogues à celles de Mme Tonnelat [4], on montre d'abord que le tenseur $\gamma^{\alpha\beta} = (2h/g)h^{\alpha\beta} - l^{\alpha\beta}$ admet pour tenseur associé

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{F^2}(2h_{\alpha\beta} - l_{\alpha\beta}) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{F^2} = \frac{g}{2h + 2k - g}. \tag{3.3}$$

D'autre part, on obtient aisément la formule

$$m^{\alpha\lambda}k_{\alpha\rho} = \delta^\lambda_\rho - l^{\alpha\lambda}h_{\alpha\rho}. \tag{3.4}$$

D'où le calcul :

$$F^2 l^{\alpha\lambda}\gamma_{\alpha\rho} = l^{\alpha\lambda}(2h_{\alpha\rho} - l_{\alpha\rho}),$$

$$F^2 l^{\alpha\lambda}\gamma_{\alpha\rho} = \delta^\lambda_\rho - 2k_{\alpha\rho}m^{\alpha\lambda}. \tag{3.5}$$

Pour avoir $G_{\rho\beta}$ antisymétrique, il est naturel de prendre

$$H_{\alpha\beta} = C m_{\alpha\beta},$$

C étant un scalaire. En effet, les relations de liaison s'écrivent, grâce à (3.5) :

$$G_{\rho\beta} = \frac{gC}{2h+2k-g}(m_{\rho\beta} - 2k_{\rho\beta}).$$

Il reste à choisir le scalaire C (à un facteur constant près) de manière à remplir la deuxième condition imposée. Il vient $C = \sqrt{-(g/m)}$,

$$H_{\alpha\beta} = \sqrt{-g}\frac{m_{\alpha\beta}}{\sqrt{m}} = \frac{1}{2}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta}\sqrt{-g}\, m^{\gamma\delta},$$

$$E^{\delta} \equiv \frac{1}{2}\eta^{\alpha\beta\gamma\delta}\partial_{\alpha}H_{\beta\gamma} \equiv -\frac{1}{\sqrt{-\gamma}}\partial_{\alpha}(\sqrt{-g}\, m^{\alpha\delta}).$$

4. Enfin, la relation (3.5) permet d'écrire (2.3) sous la forme

$$G_{\alpha\beta} = \frac{g}{2h+2k-g}H_{\alpha\beta} + \frac{g}{2h+2k-g}[H_{\rho\alpha}m^{\lambda\rho}k_{\lambda\beta} - H_{\rho\beta}m^{\lambda\rho}k_{\lambda\alpha}].$$

Cette relation, comparée (1.1) m'a conduit à étudier les vecteurs propres de l'opérateur $m^{\lambda\rho}k_{\lambda\beta}$ ainsi que les grandeurs pouvant généraliser le pouvoir diélectrique et la perméabilité magnétique du milieu représenté par le cadre géométrique de la théorie.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) F. MAURER-TISON, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1127.

(2) LICHNEROWICZ, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, (3), **60**, fasc. **4**, p. 19.

(3) PHAM MAU QUÂN, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 733.

(4) *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 81-88.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les interactions nucléaires du méson mu relativiste.* Note de MM. **DAN KESSLER** et **PAUL KESSLER**, présentée par M. Louis de Broglie.

Après la découverte des interactions nucléaires des mésons μ par George (1), celles-ci ont été généralement interprétées comme étant de nature électromagnétique. En effet, la méthode semi-classique de Williams et Weizsäcker (2) (décomposition du champ électromagnétique de la particule en un spectre de photons équivalent) donne une section efficace en bon accord avec 'expérience. Cependant, la validité d'application de cette méthode a été récemment mise en doute (3).

Dans le présent travail, nous nous proposons de vérifier le résultat de Williams et Weizsäcker en traitant le problème par la théorie quantique des champs.

Nous voulons établir une formule de la forme

$$\sigma_{\text{mu}}(E) = \int N(q, E)\,\sigma_{\text{ph}}(q)\,dq,$$

où $\sigma_{mu}(E)$ est la section efficace d'un méson μ relativiste d'énergie E pour un processus nucléaire déterminé, et $\sigma_{ph}(q)$ la section efficace d'un photon d'énergie q pour le même processus; $N(q, E)\,dq$ représente le spectre de photons équivalent, qui doit être indépendant du processus particulier considéré.

Nous obtenons aisément par application directe des règles de Feynman relatives au calcul des matrices S (dans le cas d'un seul photon virtuel échangé entre le méson μ et le noyau) :

$$\sigma_{mu}(E_1) = \frac{\alpha\hbar}{2\pi^2}\int \frac{d^3p_2}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^4}\,\frac{m^2}{E_1E_2}\,|\,\overline{w}_2\gamma_\nu w_1 M^\nu(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)\,|^2,$$

où les indices 1 et 2 se rapportent respectivement aux états initial et final du méson μ; w_1, w_2 sont les spineurs de Dirac pour le méson; $M^\nu(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)$ contient l'ensemble des facteurs relatifs aux événements particuliers qui résultent de l'absorption du photon virtuel par le noyau.

D'autre part, nous avons

$$\sigma_{ph}(q_0) = \frac{\hbar}{2q_0}\,|\,\varepsilon_\nu M^\nu(\mathbf{q})\,|^2,$$

où ε_ν est le quadrivecteur polarisation du photon, et M^ν est la même fonction que plus haut.

Nous allons transformer l'expression de σ_{mu} comme suit. Nous appelons φ l'angle des vecteurs $\vec{p}_1$ et $\vec{p}_1-\vec{p}_2$ (angle d'émission du photon virtuel); nous posons $\mu = m/E_1$ et $\varkappa = (E_1-E_2)/E_1$. On a $\mu \ll 1$; on peut montrer d'autre part par des considérations élémentaires que la contribution essentielle à σ_{mu} viendra des valeurs $\varphi \ll 1$ et $\varkappa \ll 1$. On obtient, en négligeant des termes d'ordre supérieur en μ, φ et $\varkappa$:

$$\frac{d^3p_2}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^4} = 2\pi\,\frac{-d\varkappa}{E_1\varkappa^2}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{(\varphi^2+\mu^2)^2}.$$

D'autre part, si nous calculons les composantes du quadrivecteur

$$j_\nu = \left(\frac{m}{\sqrt{E_1E_2}}\right)\overline{w}_2\gamma_\nu w_1$$

jusqu'au premier ordre en μ, φ, $\varkappa$, nous obtenons dans un système d'axes rectangulaires $Oxyz$ où Ox est parallèle à $\vec{p}_1-\vec{p}_2$ et Oy perpendiculaire à $\vec{p}_1$ et $\vec{p}_2$:

$$j_x = 1, \qquad j_y = 0, \qquad j_z = \varphi, \qquad j_0 = 1$$

pour le cas sans retournement de spin (dans le cas contraire, toutes les composantes sont du second ordre).

Nous posons $\mathbf{j} = \varphi\boldsymbol{\varepsilon}'$, avec $\boldsymbol{\varepsilon}' = (\varepsilon'_0, 0, 1, \varepsilon'_0)$ et $\varepsilon'_0 = 1/\varphi$. Nous avons ainsi :

$$\sigma_{mu}(E_1) = \frac{\alpha\hbar}{\pi}\int \frac{d\varkappa}{E_1\varkappa^2}\,\frac{\varphi^3\,d\varphi}{(\varphi^2+\mu^2)^2}\,|\,\varepsilon'_\nu M^\nu(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)\,|^2.$$

Notons maintenant que si nous faisons

$$q_0 = x E_1 = E_1 - E_2, \qquad \vec{q} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2,$$

la relation $q_0^2 = (\vec{q})^2$ (valable pour un photon réel) est bien vérifiée ici à un ordre supérieur près. Par ailleurs, en opérant sur $\boldsymbol{\varepsilon}'$ (« polarisation » du photon virtuel) la transformation de jauge $\boldsymbol{\varepsilon}' \to \boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}' - \varepsilon'_0\, \mathbf{q}/q_0$, nous obtenons le quadrivecteur $\boldsymbol{\varepsilon} = (0, 0, 1, 0)$ qui est unitaire et transversal par rapport à la direction $\vec{q}$. Il est donc permis de traiter le photon virtuel émis comme un photon réel et d'identifier $\mathbf{q}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}$ avec les mêmes quantités contenues dans σ_{pH}. On a ainsi :

$$\sigma_{\text{mu}}(E_1) = \frac{2\alpha}{\pi} \int \sigma_{\text{ph}}(q_0) \frac{dq_0}{q_0} \int_0^{\varphi_{\max}} \frac{\varphi^3\, d\varphi}{(\varphi^2 + \mu^2)^2}.$$

Il est raisonnable de prendre $\varphi_{\max} \approx 1$, de sorte que l'on obtient finalement (en écrivant E pour E_1 et q pour q_0) :

$$\sigma_{\text{mu}}(E) = \frac{2\alpha}{\pi} \left(\ln \frac{E}{m} - \frac{1}{2} \right) \int \sigma_{\text{ph}}(q) \frac{dq}{q}.$$

Ce résultat ne diffère pas sensiblement de la formule de Williams et Weizsäcker (⁴) :

$$\sigma_{\text{mu}}(E) = \frac{2\alpha}{\pi} \int \left(\ln \frac{E}{q} - 0{,}38 \right) \sigma_{\text{ph}}(q) \frac{dq}{q}$$

dont l'emploi paraît ainsi justifié.

(¹) E. P. GEORGE et J. EVANS, *Proc. Phys. Soc.*, A, 63, 1950, p. 1248.
(²) E. J. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc.*, A 139, 1933, p. 163; C. F. VON WEIZSÄCKER, *Z. Phys.*, 88, 1934, p. 612.
(³) G. N. FOWLER, *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 1955, p. 482; *Nucl. Physics*, 1, 1956, p. 119.
(⁴) W. HEITLER, *The Quantum Theory of Radiation*, 3ᵉ éd., Oxford, 1954, p. 416.

THERMOCINÉTIQUE. — *Contribution à l'étude des échanges de chaleur par le sol et les parois dans les installations thermiques et les locaux d'habitation pendant le régime transitoire.* Note (*) de M. **Pierre Destable**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans cette étude, on a cherché à établir les bases théoriques du calcul des pertes de chaleur par le sol et les cloisons dans les installations et les locaux déjà existants, en partant des courbes d'évolution des températures construites d'après les mesures effectuées directement dans le plan de déperdition.

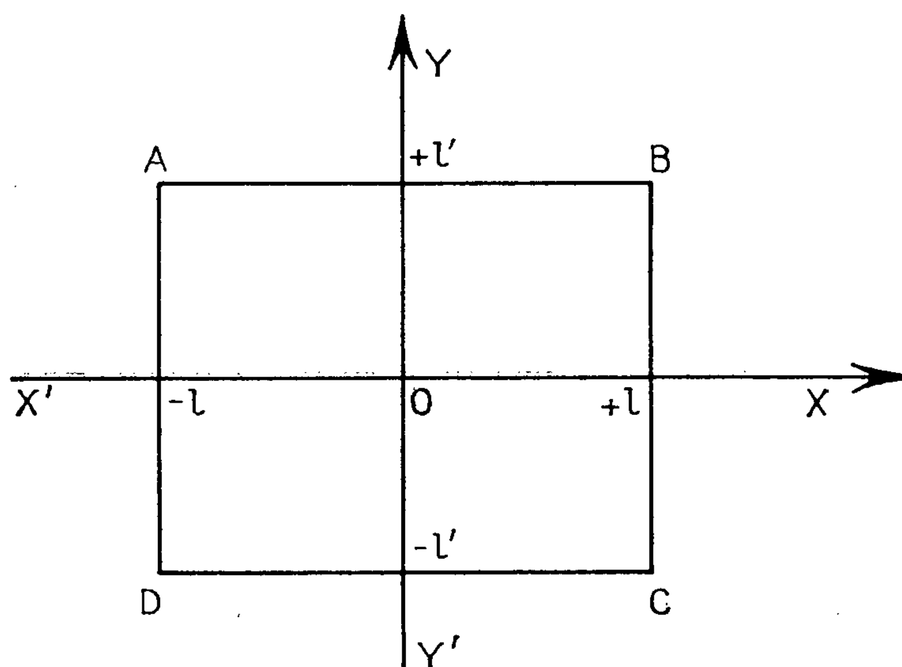
Afin d'établir une méthode simple, le problème n'a pas été étudié dans sa généralité et l'on a choisi une solution de l'équation aux dérivées partielles de Fourier, telle que

$$\theta(x, y, z, t) = \varphi(x, t)\,\Phi(y, t)\,\psi(z, t),$$

expression dans laquelle :

$\theta(x, y, z, t)$ représente la température dans la paroi, au point de coordonnées x, y, z et au temps t;

$\varphi(x, t)$ et $\Phi(y, t)$ sont les fonctions de répartition superficielle de la température dans le plan $(x'Ox, y'Oy)$; elles sont choisies de sorte que la fonction de répartition des températures en profondeur $\psi(z, t)$ soit représentée à la profondeur z et au temps t par une expression équivalente à celle qui donne la répartition des températures dans un milieu (sol ou paroi) de dimensions latérales illimitées.



Dans ces conditions, si l'on considère une installation de base rectangulaire, de longueur $2l$ et de largeur $2l'$ la quantité totale de chaleur passant au travers du rectangle de base ABCD sera à un instant t et à une profondeur z_i donnés :

$$q = -\lambda \frac{\partial \psi}{\partial z}(z_1, t) \int_{-l}^{+l} \varphi(x, t)\, dx \int_{-l'}^{+l'} \Phi(y, t)\, dy,$$

avec $\lambda =$ coefficient de conductibilité thermique du sol.

Si l'on place l'origine des coordonnées au centre du rectangle de base, la fonction de répartition superficielle $\varphi(x, t)$ suivant l'axe des x est représentée par

$$\begin{aligned}\varphi(x, t) = 1 + \frac{a\pi}{l^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n (2n+1) \cos\frac{(2n+1)\pi x}{2l} \\ \times \int_0^t e^{-\frac{a(2n+1)^2\pi^2}{4l^2}(t-\tau)} \left[\frac{\varphi(x=l, \tau) + \varphi(x=-l, \tau) - 2}{2}\right] d\tau \\ + \frac{2a\pi}{l^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^n n \sin\frac{n\pi x}{l} \int_0^t e^{-\frac{an^2\pi^2}{l^2}(t-\tau)} \left[\frac{\varphi(x=l, \tau) - \varphi(x=-l, \tau)}{2}\right] d\tau,\end{aligned}$$

$a = \lambda / c\rho$ étant la diffusivité du sol ou de la paroi avec c, chaleur spécifique du sol; ρ, masse spécifique du sol.

Les valeurs $\varphi(x=l,\ t)$ et $\varphi(x=-l,\ t)$ prises aux points $x=l$ et $x=-l$ étant calculées directement à partir des expressions

$$\varphi(x=l,\ t)=\frac{\theta(x=l,\ y=0,\ z_i,\ t)}{\sqrt{\theta(x=y=0,\ z_i,\ t)\,\psi(z_i,\ t)}}$$

et

$$\varphi(x=-l;\ t)=\frac{\theta(x=-l,\ y=0,\ z_i,\ t)}{\sqrt{\theta(x=y=0,\ z_i,\ t)\,\psi(z_i,\ t)}},$$

expressions dans lesquelles :

$\theta(x=l,\ y=0,\ z_i,\ t)$ est la température mesurée au point de coordonnées $x=l$, $y=0$, z_i et au temps t;

$\theta(x=-l,\ y=0,\ z_i,\ t)$ est la température mesurée au point de coordonnées $x=-l$, $y=0$, z_i et au temps t;

$\theta(x=y=0,\ z_i,\ t)$ est la température mesurée au point de coordonnées $x=y=0$, z_i et au temps t;

$\psi(z_i,\ t)$ est la valeur de la fonction de répartition en profondeur à la profondeur z_i et au temps t.

La fonction de répartition horizontale des températures $\Phi(y,\ t)$ suivant l'axe des y sera de forme analogue.

Le gradient $\partial\psi(z,\ t)/\partial z$ de la fonction de répartition en profondeur à la profondeur z_i et au temps t est de la forme

$$\frac{\partial\psi(z_i,\ t)}{\partial z}=\int_0^t[\psi(z=0,\ t-\tau)-\psi(t=0)]\,e^{-\frac{z_i^2}{4a\tau}}\left[\frac{1}{2\sqrt{a\pi\tau}}-\frac{z_i}{2a\pi}\right]d\tau$$

si l'on connaît la température superficielle $\psi(z=0,\ t)$ et la répartition initiale dans le milieu $\psi(t=o)$ supposée uniforme.

D'autre part si la paroi est baignée par un fluide convectant dont la loi d'évolution des températures est représentée par l'expression $V(t)$ la formule donnant le gradient de température se présente sous la nouvelle forme

$$\frac{\partial\psi}{\partial z}(z_i,\ t)=\frac{h}{\lambda}\int_0^t[V(t-\tau)-\psi(t=0)]\left\{\frac{2ha\tau-z_i\lambda}{2a\lambda\tau}\sqrt{\frac{a}{\pi\tau}}\,e^{-\frac{z_i^2}{4a\tau}}\right.$$
$$\left.-\frac{h^2}{\lambda^2}ae^{\frac{\lambda^2}{\lambda^2}a\tau+\frac{h}{\lambda}z_i}\,erfc\left(\frac{z_i}{2\sqrt{a\tau}}+\frac{h}{\alpha}\sqrt{a\tau}\right)\right\}d\tau;$$

h étant le coefficient de convection thermique;
λ étant le coefficient de conductibilité thermique.

Ces formules assez complexes, peuvent être considérablement simplifiées, car on choisit l'origine des coordonnées de manière telle que le plan de déperdition lui corresponde (soit $z_i=0$).

De plus il est quelquefois possible de déterminer des lois d'ajustement mathématiques aux divers relevés d'évaluation des températures ([1]), ([2]), ([3]).

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) M. VERON, *Cours de Thermique industrielle du C. N. A. M.*

(2) M. PARODI, *Cours de Mathématiques appliquées à l'art de l'ingénieur du C. N. A. M.*

(3) P. DESTABLE, *Étude des pertes de chaleur par le sol dans les installations thermiques et les locaux d'habitation* (inédit).

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Effets de température dans la résonance paramagnétique électronique des charbons*. Note de MM. **JEAN UEBERSFELD** et **EDMOND ERB**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans le cadre de nos travaux sur la résonance paramagnétique des charbons, nous avons étudié cette résonance en fonction de la température.

Dans des expériences antérieures, nous avions montré que la résonance paramagnétique de certains charbons était sensible à la pression qui règne au-dessus de l'échantillon : l'intensité de la raie décroît lorsque la pression d'oxygène croît; simultanément la surface de cette raie diminue, ce qui tend à prouver la destruction par l'oxygène des radicaux contenus dans le charbon (1).

Le but de la présente communication est d'exposer le comportement de la réaction oxygène-radicaux libres dans le charbon en fonction de la température.

Le spectromètre pour résonance paramagnétique utilisé permet de faire varier à la fois la température de l'échantillon et la pression d'air à laquelle il est soumis, *tout en observant la résonance paramagnétique* (1).

La pression d'air peut varier continuement de 760 (pression ordinaire) à 0,5 mm de mercure.

Les températures d'étude ont été les suivantes :

— température ordinaire $\theta_1 = 300^\circ$ K;

— température du mélange carboglace-toluène $\theta_2 = 200^\circ$ K;

— température d'ébullition de l'azote liquide $\theta_3 = 78^\circ$ K.

A chaque température nous avons caractérisé par deux temps t et t' les vitesses d'augmentation ou de diminution de l'intensité de la résonance lorsque l'on fait le vide ou lorsque l'on fait rentrer l'air.

Le temps t est le temps nécessaire pour obtenir une intensité de résonance moitié de l'intensité maxima lorsqu'on abaisse la pression à 0,5 mm de mercure au-dessus d'un charbon préalablement placé à l'air libre. De même t' est le temps nécessaire pour que l'intensité de la résonance soit réduite de moitié lorsqu'on rétablit la pression atmosphérique sur un échantillon préalablement placé sous vide.

Les temps t et t' dépendent notablement de la grosseur des grains; ils sont d'autant plus courts que les grains sont plus fins ce qui semble naturel

pour une réaction solide-gaz. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce point dans une publication ultérieure. Quoi qu'il en soit, les expériences rapportées ici ont été effectuées avec des charbons ayant un diamètre bien déterminé, soit 40 μ.

Deux charbons ont été étudiés, un charbon de sucre préparé par pyrolyse du saccharose à 600° C en atmosphère inerte et un charbon naturel, l'anthracite du Donetz.

On constate que les temps t et t' augmentent quand la température s'abaisse.

A la température de l'azote liquide, les temps sont trop longs pour être mesurés. Pratiquement, la résonance n'est plus affectée par l'oxygène.

Des résultats relatifs au charbon du Donetz sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

	t.	t'.
θ_1	2 mn	Inférieur à 1 s.
θ_2	1 h	2 mn
θ_3	Inobservable, supérieur à plusieurs heures	Inobservable, supérieur à plusieurs heures

Ces résultats sont en faveur d'une interprétation chimique de l'action de l'oxygène telle que la fixation de l'oxygène sur les radicaux.

D'autre part, à une même température, les temps t et t' ont des ordres de grandeur très différents; on ne peut donc parler en toute rigueur de réaction réversible bien qu'on puisse, au moins à la température ordinaire, revenir à l'état initial. Il est vraisemblable que les phénomènes d'adsorption jouent un rôle dans ces réactions.

Il semble en tous cas difficile d'admettre à la lumière de ces expériences l'interprétation récemment proposée (2) selon laquelle l'atmosphère d'oxygène ne détruirait pas les radicaux, mais élargirait seulement la raie, en introduisant un mécanisme de relaxation supplémentaire.

(1) J. UEBERSFELD, *Thèse*, Paris (*Annales de Physique*, 1956).
(2) L. S. SINGER et W. J. SPRY, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Avril 1956, p. 214.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le courant de court-circuit des machines asynchrones d'induction.* Note (*) de MM. **MAX TEISSIE-SOLIER**, **JEAN LAGASSE** et **YVES SEVELY**, transmise par M. Charles Camichel.

La recherche des conditions de fonctionnement d'une machine asynchrone, effectuée à partir de la connaissance des réactances des fuites totales, permet d'expliquer certaines divergences constatées lorsqu'on fait appel à la mesure du courant de court-circuit.

Les méthodes classiques utilisent pour la construction du diagramme circulaire d'un moteur asynchrone :

— d'une part, le fonctionnement à vide;

— d'autre part, un essai sous tension réduite, avec rotor calé, enroulements secondaires en court-circuit.

Le point de glissement unité est alors défini sur le diagramme, en recherchant par extrapolation, l'intensité du courant de court-circuit sous tension nominale et en admettant comme déphasage de ce courant, celui mesuré sous tension réduite.

Procéder ainsi, c'est admettre implicitement que le moteur asynchrone d'induction se comporte comme une machine linéaire. Une telle hypothèse se vérifie pratiquement dans le cas d'un transformateur, les fuites se fermant presque exclusivement par l'air et par le volume occupé par les enroulements. Mais il n'en est pas de même pour les machines asynchrones, les lignes de fuites rencontrant en particulier sur leur trajet une denture fortement saturée, alors que le parcours dans l'air est relativement faible.

Dans ces conditions, si le diagramme obtenu à partir des données précédentes fournit des résultats acceptables pour les courants et déphasages relatifs aux divers points de marche en charge, il conduit par contre, pour les glissements, à des valeurs le plus souvent nettement différentes des valeurs réelles.

Dans une Note précédente ([1]), deux d'entre nous ont montré qu'il était possible de construire le diagramme circulaire des moteurs asynchrones en utilisant les valeurs des réactances des fuites totales déterminées pour la tension nominale, à partir de la méthode de résonance. L'échelle des glissements est alors graduée en calculant à partir de ces mêmes valeurs l'intensité et la phase du courant de court-circuit.

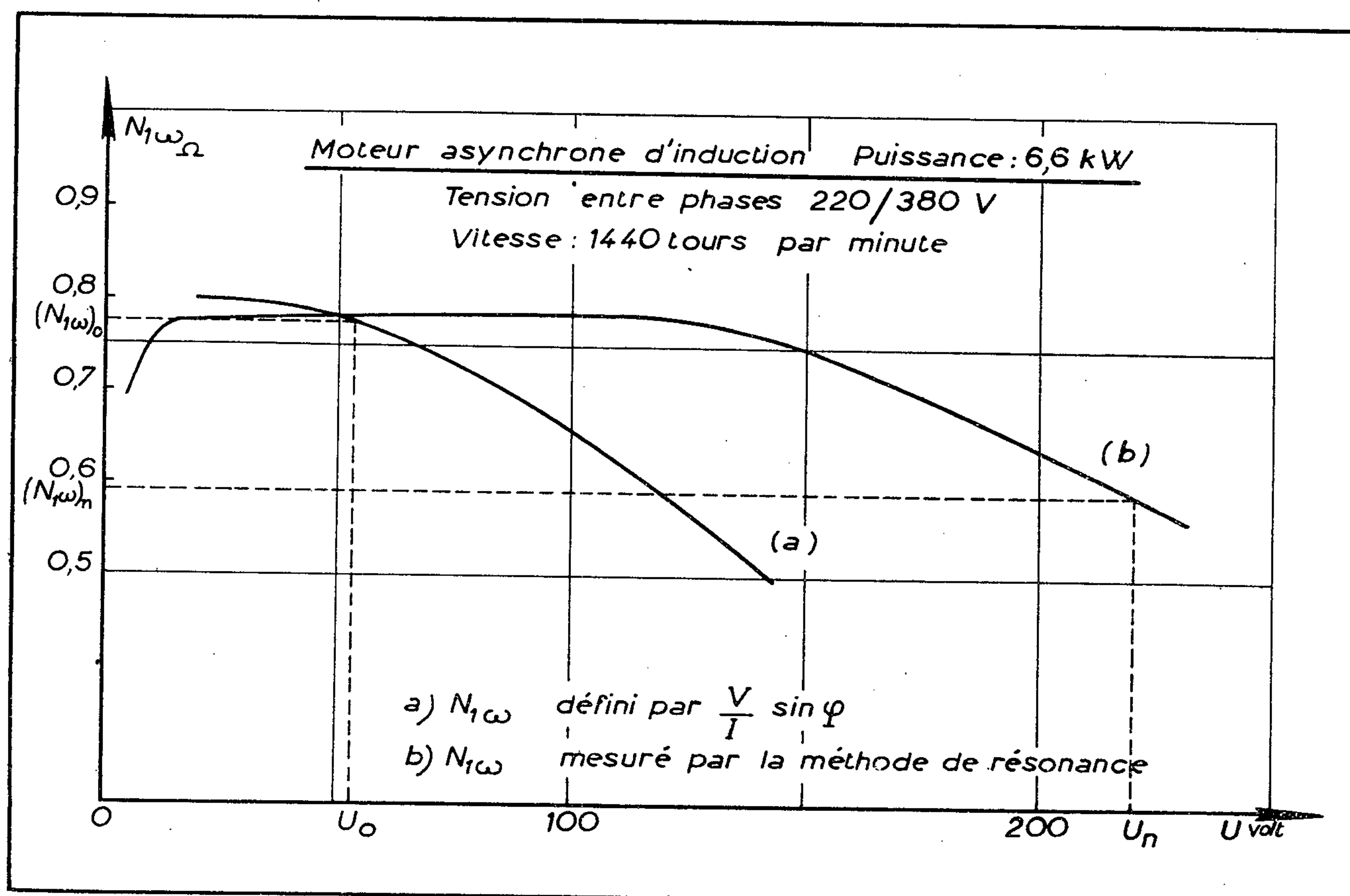
Une telle méthode utilise en fait les équations de fonctionnement établies comme s'il s'agissait d'une machine linéaire, tandis qu'elle les interprète en adoptant comme valeurs des inductances des fuites totales celles qui correspondent à la marche sous tension nominale, c'est-à-dire à un état saturé du circuit magnétique. Les courants, déphasages et glissements prédéterminés sur le diagramme ainsi tracé, sont alors en bon accord avec les valeurs réelles mesurées lors d'une marche en charge effective du moteur.

La méthode ci-dessus permet en fait de déterminer en grandeur et en phase un courant de court-circuit que nous qualifierons de « théorique ».

On peut d'ailleurs noter qu'un tel résultat est obtenu en tenant compte de l'état magnétique réel du circuit du moteur, mais en excluant toutes les pertes supplémentaires qui apparaissent lorsque la machine, fonctionnant avec rotor calé et secondaire fermé sur lui-même, se trouve alimentée sous tension nominale, ses enroulements étant parcourus par des courants importants.

Au contraire, la mesure du courant de court-circuit sous tension réduite, conduira après extrapolation à un résultat en général fort éloigné de cette

valeur théorique. D'où les divergences constatées, en particulier sur les glissements, lorsque le diagramme est tracé à partir du courant de court-circuit extrapolé.



La raison de ces divergences apparaît nettement sur les courbes figurées qui représentent pour un moteur de 6,6 kW les variations de la réactance des fuites totales ramenée au primaire $N_1\omega$ en fonction de la tension.

Courbe (*a*) : $N_1\omega$ étant calculé, à partir d'une série d'essais en court-circuit, par $V/I \sin\varphi$.

Courbe (*b*) : $N_1\omega$ étant obtenu par la méthode de résonance.

Soient U_0 la tension réduite entre phases qui donne un courant de court-circuit égal au courant nominal du moteur et U_n la tension nominale d'alimentation. Si $(N_1\omega)_0$ et $(N_1\omega)_n$ représentent les réactances des fuites totales relevées respectivement sur les courbes (*a*) et (*b*) pour chacune de ces tensions on voit que l'on a

$$(N_1\omega)_0 > (N_1\omega)_n.$$

Ce résultat est d'ailleurs général, ainsi que l'ont montré les essais effectués sur des moteurs de diverses puissances. Il permet d'expliquer l'avantage que présente le tracé et la graduation du diagramme circulaire à partir des valeurs des réactances des fuites totales, mesurées par la méthode de résonance sous tension nominale, c'est-à-dire en fonctionnement saturé.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 907.

OPTIQUE. — *Remarques sur le fonctionnement et l'étalonnage de dispositifs biréfringents pour l'étude d'une lame transparente par interférométrie en lumière polarisée.* Note de MM. **Gérard Gontier** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour analyser le fonctionnement de dispositifs interférométriques en lumière polarisée, l'auteur raisonne sur les rayons lumineux alors qu'on considère en général les surfaces d'onde; un procédé d'étalonnage direct est donné pour la mesure des variations d'épaisseur optique, procédé applicable en particulier en Aérodynamique.

Pour le contrôle de lames transparentes isotropes par interférométrie en lumière blanche polarisée, on connaît les dispositifs de M. Françon (1), G. Nomarski (2). Ces dispositifs ont été utilisés en aérodynamique (3), (4). Leur fonctionnement a été décrit en considérant les surfaces d'onde; ici nous raisonnons sur les rayons lumineux : on exprime ainsi aisément que ces dispositifs permettent d'établir une différence de marche initiale réglable (compensation) et uniforme (autocompensation). On sait que la grandeur mesurée par ces méthodes est le gradient de l'épaisseur optique effective E de la lame

$$E = (n - n_A)\, e,$$

e, épaisseur de la lame; n, son indice; n_A, indice de l'air ambiant : notre calcul conduit à un procédé de mesure indépendant des caractéristiques du dispositif biréfringent.

Nous raisonnons pour fixer les idées sur le montage que nous avons réalisé selon les principes ci-dessus avec un biprisme de Wollaston. La lame et le biprisme sont traversés deux fois; la lame est appliquée contre un miroir concave de rayon R; le biprisme contient le centre du miroir. Soit Oz l'axe du miroir orienté vers le biprisme, Ox un axe normal à Oz et aux arêtes du biprisme, α l'angle du biprisme, ξ l'abscisse du plan qui est médian pour le biprisme et perpendiculaire à Ox. Un rayon polarisé arrivant sur le biprisme donne à sa sortie deux rayons 1 et 2 polarisés à angle droit et faisant entre eux un angle ε/n_A dans l'air ambiant. Supposons d'abord qu'il n'y a pas de lame interposée; les rayons tombent sur le miroir en deux points P_1 et P_2 distants de $\overline{P_1 P_2} = (\varepsilon/n_A) R$; après réflexion et retraversée du biprisme, ils se superposent avec une différence de marche initiale qu'on trouve égale à

$$\Delta = L_2 - L_1 = -4(n_{ext} - n_{ord})\xi \operatorname{tg}\alpha = -2\varepsilon\xi,$$

l'axe Ox étant orienté de P_1 vers P_2. Comme Δ est indépendant du point objet, on peut utiliser une source étendue. A la différence de marche Δ correspond derrière l'analyseur, sur l'écran conjugué du miroir, une teinte uniforme, la teinte de fond.

Soit une déviation éventuelle des rayons réfléchis par le miroir ; l'abscisse du trajet des rayons 1 et 2 superposés à la deuxième sortie du biprisme varie de dX; on trouve que la différence des longueurs optiques dans le biprisme varie de

$$\delta_B = \varepsilon\, dX$$

tandis que la différence dans l'air ambiant varie de

$$\delta_A = -n_A \frac{\overline{P_1P_2}}{R}\, dX.$$

De la valeur ci-dessus de $\overline{P_1P_2}$, il résulte que

$$\delta_A + \delta_B = 0,$$

c'est l'autocompensation; au sujet de cette variation totale de différence de marche, on a le même résultat que si la lumière n'avait traversé aucun milieu anisotrope.

Intercalons une lame; en projection sur le plan xOz, les rayons passant par P_1 et P_2 subissent, à chacune des deux traversées de la lame, une déviation

$$\theta_x = \frac{1}{n_A}\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{n - n_A}{n_A} e\right),$$

mesurée positivement dans le sens de Oz vers Ox; cette déviation est telle que, selon le théorème de Malus, la différence des longueurs optiques dans l'air varie de la quantité δ_A juste opposée à la différence δ_E entre les épaisseurs optiques effectives de la lame au droit de P_1 et de P_2; de plus, comme il y a autocompensation dans l'air ambiant et le biprisme, on a

$$\delta_E = -\delta_A = \delta_B;$$

l'interposition de la lame produit ainsi une différence de marche complémentaire

$$\delta - \Delta = \delta_B + \delta_A + \delta_E = 2\varepsilon R \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{n - n_A}{n_A} e\right)$$

qu'on peut considérer indifféremment comme égale à

$$\delta_B = \varepsilon\, dX = \varepsilon(R.2\theta_x) \qquad \text{ou à} \quad \delta_E = 2\frac{\partial E}{\partial x}\overline{P_1P_2}.$$

En lumière blanche, à chaque valeur de δ correspond sur l'écran, au point P' conjugué du milieu de $P_1\,P_2$, une teinte selon une échelle voisine de l'échelle des teintes de Newton. En notant la teinte observée en P' et la teinte de fond, on sait obtenir une valeur approchée de $\delta - \Delta$ à l'aide de l'échelle connue de Newton; on en déduit une valeur de $(\partial/\partial x)\,[(n - n_A)/n_A\, e]$, à condition de connaître l'angle de biréfringence ε. Notre méthode d'étalonnage est indépendante de ces deux données : sans lame et en donnant au biprisme une

translation suivant Ox, on établit la correspondance entre l'abscisse u d'un point du support du biprisme et la teinte uniforme observée sur l'écran. Soit u_0 l'abscisse correspondant à la teinte de fond (Δ); la lame étant en place, soit u l'abscisse correspondant à la teinte (δ) d'une frange observée, on aura

$$u_0 - u = \xi_0 - \xi = R\theta_x = \frac{\delta - \Delta}{2\varepsilon} = R\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{n - n_A}{n_A}e\right);$$

d'où, en particulier, en aérodynamique, la valeur du gradient de la masse volumique de l'air si l'épaisseur e est connue.

(1) *Revue d'Optique*, 31, n° 2, 1952, p. 65-86; *Optica Acta*, 1, n° 1, 1954, p. 50-58; Brevet français n° 619.054.

(2) Brevet français n° 1.059.123.

(3) C. Renet, *Note technique O. N. E. R. A.*, n° 23, 1954; *La Recherche aéronautique*, n° 38, 1954, p. 63.

(4) H. Le Boiteux et E. Curé, *Actes du IIe Congrès international de Photographie et Cinématographie ultra-rapides*, Paris, septembre 1954, p. 377-378.

EFFET RAMAN. — *Spectre Raman de l'iodoforme cristallisé*. Note de Mlle **Michèle Goypiron** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il a été possible d'obtenir le spectre d'un monocristal d'iodoforme CHI_3, en utilisant pour l'excitation la raie du mercure 5 461 Å, et en arrêtant au moyen de filtres les radiations de longueur d'onde inférieure à 0,45 μ, afin d'éviter la décomposition photochimique du cristal. Le spectrographe à trois prismes, ouvert à $f/8$, avait une dispersion de 30 A/mm vers 6 000 Å.

Le spectre des vibrations internes de la molécule CHI_3 (symétrie propre C_3) est complet; la polarisation des raies permet de définir leur type (notation de Placzek) et leur ordre de grandeur, et de les attribuer avec certitude au mode de vibration correspondant (notation de Herzberg).

$\Delta\sigma$ (cm^{-1}).........	108.	151.	426.	574.	1068.	2977.
Type	E	A	A	E	E	A
Mode	ν_6	ν_3	ν_2	ν_5	ν_4	ν_1

La maille cristalline, de symétrie C_6, contient deux molécules. Le couplage de leurs vibrations, qui devrait séparer chaque raie de type E en deux autres de types E^+ et E^-, ne produit pas de dédoublement appréciable.

Le spectre Raman des vibrations internes se compose en théorie de quatre raies : une de type A, une de type E^-, deux de type E^+. Nous avons trouvé une seule raie $\Delta\sigma = 31$ cm^{-1}, dont nous n'avons pu déterminer le type avec certitude. Il se peut que des fréquences plus basses aient échappé à l'observation, couvertes par l'élargissement de la raie excitatrice surexposée.

Les fréquences observées sont en excellent accord avec les données les plus récentes sur l'absorption infrarouge [1], comme cela doit être pour un cristal dépourvu de centre de symétrie. La présence de la raie 31 cm^{-1} confirme l'existence de la fréquence 28 cm^{-1} déduite de l'observation, en absorption, de bandes de combinaison additives avec la fréquence C — H à 2977 cm^{-1}.

[1] R. M. HEXTER et H. CHEUNG, Communication privée. Un Mémoire paraîtra prochainement au *Journal of Chemical Physics*.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Certaines constantes optiques des verres à base d'oxydes, sulfures, séléniures et tellurures* [1]. Note [*] de Mme **ANIUTA WINTER**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une publication précédente [1] il a été signalé que les éléments du groupe VI du tableau périodique (c'est-à-dire O, S, Se et Te) peuvent d'une part former des réseaux vitreux primaires (c'est-à-dire à un seul genre d'atomes), d'autre part former des verres binaires avec les éléments des groupes III, IV et V.

Le tableau I donne les indices de réfraction n et les coefficients de dispersion ν pour tous les verres de ce type pour lesquels l'auteur a trouvé des valeurs dans la bibliographie ou qu'elle a eu l'occasion de mesurer elle-même.

L'indice de réfraction a été mesuré pour la raie D de sodium sauf pour certains sulfures, séléniures et tellurures, transparents dans l'infra rouge. Pour ces verres, la longueur d'onde correspondante est indiquée entre parenthèses au-dessus de la valeur de l'indice de réfraction.

On voit que les indices de réfraction de la plupart des verres binaires à base d'oxydes ont déjà été déterminés; ils s'échelonnent entre 1,45 et 2,45; les dispersions mesurées varient entre 16 et 80.

Les mesures des indices de réfraction des sulfures, séléniures et tellurures sont bien moins nombreuses. Les valeurs les plus déviées sont : pour les sulfures, $n = 4$; pour les séléniures, $n = 4,5$; pour les tellurures $n => 5$.

Quoique ce tableau soit encore incomplet, il permet de dégager les règles préliminaires suivantes :

a. Pour un groupe périodique donné, l'indice de réfraction n augmente avec la période, par exemple :

$$n_{SiO_2} < n_{GeO_2} < n_{SnO_2} \quad \text{ou} \quad n_{PbO} < n_{PbSe} < n_{PbSe} < n_{PbTe};$$

b. Pour un groupe périodique donné, la constante de dispersion ν diminue avec la période, par exemple :

$$\nu_{SiO_2} > \nu_{GeO_2} > \nu_{PbO_2};$$

TABLEAU I. (2)

Groupe périodique.		O. n.	O. ν.	S. n.	S. ν.	Se. n.	Se. ν.	Te. n.	Te. ν.
III.	B...	1,456	58,7	–	–	–	–	–	–
	Al...	≂1,54	<55	–	–	–	–	–	–
	Ca..	–	–	–	–	–	–	–	–
	In...	2,02	–	–	–	–	–	–	–
	Tl..	≂2,3	–	2,9(1)	–	–	–	–	–
IV.	C...	–	–	1,63 (liq.)	–	–	–	–	–
	Si...	1,458	67,7	–	–	–	–	–	–
	Ce...	1,606	41,6	–	–	–	–	–	–
	Sn...	1,78	≂30	–	–	–	–	–	–
	Pb..	2,15	16	3,9 (2,8)	–	4,6(5)	–	5,3(3,6)	–
V.	N...	–	–	–	–	–	–	–	–
	P...	1,518	≂80	≂2,3	≂7,1	–	–	–	–
	As..	1,799	–	≂2,5	≂6,5	–	–	–	–
	Sb...	2,09	–	≂2,9(0,8)	≂4	–	–	–	–
	Bi...	2,45	–	–	–	>2	–	–	–
VI.	O...	1,22 (liq.)	–	–	–	≂1,76	–	≂2,35	–
	S...	–	–	1,99	15,2	2,2	8,3	–	–
	Se...	≂1,76	–	2,2	8,3	2,9	5	–	–
	Te..	≂2,35	–	–	–	–	–	5(4)	–

B_2O_3, SiO_2, CS_2, O, S, Se : *Tables des constantes p. e. Handbook of Chemistry and Physics.*
GeO_2 : L. M. DENNIS et A. W. LAUBENGAYER, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1510.
P_2O_5 : W. L. HILL, G. FAUST, S. S. HENRIKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 195.
Sb_2O_3, As_2O_3 : E. KORDES, *J. Phys. Chem.*, 45 B, 1939, p. 173.
Sb_2S_3 : G. TAMMANN, *The state of aggregation*, Van Nostrand, New-York.
SeS : H. E. MERWIN et E. S. LARSEN, *Am. S. Sci.*, 34, 1912, p. 42.

c. Pour une période donnée, l'indice de réfraction augmente quand la proportion d'oxygène diminue,

$$n_{In_2O_3} > n_{SnO_2} < n_{Sb_2O_3};$$

d. Pour une période donnée, la constante de dispersion ν augmente avec le groupe, par exemple :

$$\nu_{Al_2O_3} < \nu_{SiO_2} < \nu_{P_2O_5}.$$

Ces règles, bien que préliminaires, peuvent servir de guide dans la création des verres nouveaux dont les constantes peuvent être dans certaines limites évidemment choisies d'avance suivant le but que l'on se propose d'atteindre.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) A. WINTER, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 73; *Verres et Refractaires*, 9, 1955, p. 147.

(2) Les indices de réfraction de l'oxygène vitreux et du sulfure de carbone vitreux ne

sont pas connus; on a donné à titre d'indication l'indice de réfraction du liquide au point de fusion, car on sait que pour de nombreux corps cette valeur correspond approximativement à l'indice de réfraction du verre. Par exemple pour la glycérine :

$$n_{\text{liq.}} = 1{,}495; \quad n_{\text{vitr.}} = 1{,}4729$$

pour le soufre :

$$n_{\text{liq.}} = 1{,}929; \quad n_{\text{vitr.}} = 1{,}998$$

RAYONS X. — *Spectres* L *du gallium et du germanium.*

Note (*) de Mme **Annie Lemasson-Lucasson**, transmise par M. Francis Perrin.

Résultats des mesures des spectres L d'émission et d'absorption du gallium et du germanium.

Il nous a paru intéressant d'étudier les spectres L d'émission et d'absorption du gallium et du germanium. En effet, les spectres d'absorption n'étaient pas connus jusqu'ici et l'étude des spectres d'émission par E. Gwinner en 1938 ([1]) avait été faite avec une dispersion de 55,2 uX/mm.

Nous avons utilisé, sur le spectrographe à focalisation sous vide de Mlle Y. Cauchois ([2]), un cristal analyseur de gypse, dispositif qui donne sur plaque tangente au cylindre de focalisation, dans la région $L\alpha$ du gallium une dispersion de 41 uX/mm, soit 4,2 eV/mm, dans la région $L\alpha$ du germanium, une dispersion de 44 uX/mm, soit 5 eV/mm.

Le gallium possédant un point de fusion très bas (29,8° C) l'anticathode que nous avons utilisée était simplement constituée par une fine couche de gallium étalée, par frottement, sur pièce d'acier. En absorption, l'écran employé était formé d'un support de formvar recouvert par vaporisation sous vide d'une couche de gallium d'une fraction de micron d'épaisseur. Cette vaporisation est très délicate à réaliser. Nous n'avons pu jusqu'ici obtenir une épaisseur plus grande, comme il eût été souhaitable.

L'anticathode utilisée pour l'émission du germanium était constituée par une pastille monocristalline fixée sur un support de cuivre. Pour l'absorption, nous avons recouvert, par vaporisation sous vide, un support d'aluminium d'un micron d'épaisseur d'une couche de germanium dont l'épaisseur fut évaluée par pesée à 1 μ. Contrairement au cas du gallium, cette vaporisation ne présente aucune difficulté et l'on est beaucoup plus maître du choix de l'épaisseur. Dans tous les cas, pour obtenir les spectres d'émission, nous avons employé une tension de 2500 V, l'intensité électronique du tube étant maintenue à une valeur au plus égale à 20 mA. Le fond continu, pour l'absorption, était émis par une anticathode de tungstène ou de platine, toujours sous une tension de 2 500 V, le débit du tube étant alors de 35 mA.

Dans cette région spectrale, la dispersion varie très fortement d'un point

à l'autre du cliché. La méthode d'interpolation linéaire n'était pas applicable avec précision. Nous avons, par suite, utilisé une formule plus précise due à P. Haglund [3] déduite de la géométrie du système et qui nécessite aussi l'emploi de deux raies de référence encadrant les raies étudiées. Pour le gallium, les références étaient les raies L du niobium en second ordre; dans le cas du germanium, les raies L du molybdène, en deuxième ordre également. Les longueurs d'onde ont été corrigées en tenant compte de la

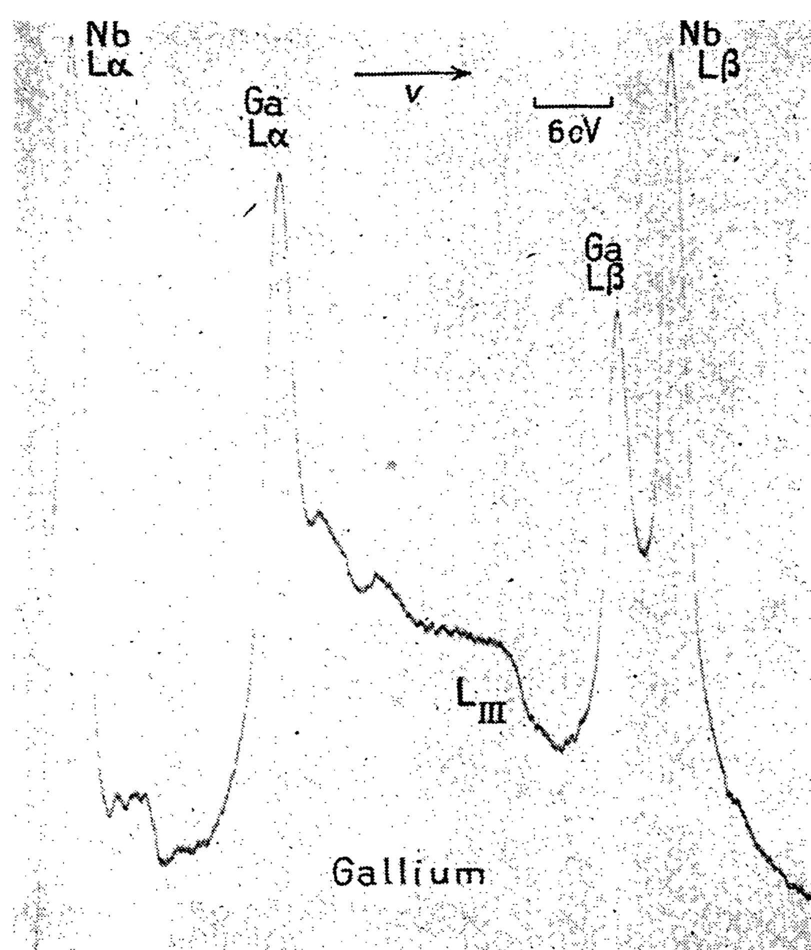


Fig. 1.

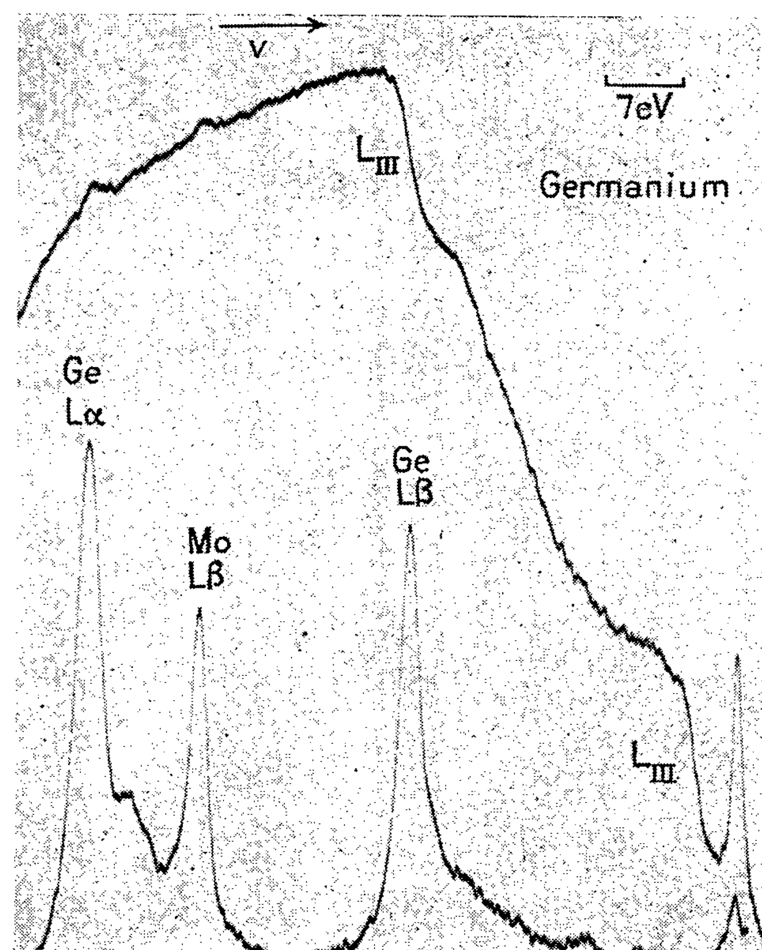


Fig. 2.

variation d'indice du cristal avec la longueur d'onde [4]. Les pointés ont été faits exclusivement sur microphotogrammes obtenus à partir des clichés, à l'aide d'un microphotomètre de Kipp modifié. Les résultats sont rapportés sur le tableau ci-contre.

Les valeurs données correspondent à des moyennes. L'incertitude probable sur nos mesures de longueurs d'onde est de 2.10^{-3} Å; il y correspond pour les distances des « satellites » à la raie mère, une erreur probable de 0,3 eV. Si nous admettons que les valeurs des longueurs d'onde du germanium figurant dans l'article de Gwinner (ce dernier ne le précisant pas) sont données elles aussi à 2.10^{-3} Å près, on voit qu'en émission, pour le gallium et pour le germanium, nos valeurs sont en bon accord avec celles données par Gwinner. En absorption, les discontinuités L_I ne sont pas observables, sans doute à cause de l'élargissement du niveau par suite de l'effet Auger. Pour le gallium, il est difficile, dans ce domaine de longueur d'onde, de réaliser des écrans suffisamment minces pour être

encore transparents au rayonnement X et cependant assez épais pour qu'ils donnent un bon contraste sur la plaque photographique. Nous n'avons pu repérer de façon précise la discontinuité L_{II}. Du côté des grandes énergies des discontinuités, aucune structure n'est mesurable. Ce fait nous semble devoir être attribué à la trop faible épaisseur des écrans absorbants employés.

ÉMISSION.

Germanium.

	Nos valeurs.		Celles de Gwinner.	
	λ (Å).	ΔV (eV).	λ transcrites (Å).	ΔV (eV).
Lβ‴	10,145	3,8	–	–
Lβ″	10,131	5,1	10,125	5,75
Lβ′	10,156	2,1	10,152	2,5
Lβ	10,174	0	10,175	0
Lα‴	10,395	4,4	10,390	5,1
Lα″	10,368	7,5	10,364	8,1
Lα′	10,406	3,2	10,405	3,4 (*)
Lα	10,434	0	10,437	0

Gallium.

	λ (Å).	ΔV (eV).	λ transcrites (Å).	ΔV (eV).
Lβ‴	–	–	–	–
Lβ″	–	–	10,98	5,1
Lβ′	10,999	2,3	11,01	2,3
Lβ	11,022	0	11,02	0
Lα‴	11,243	4,8	11,24	5,2
Lα″	11,215	7,5	11,21	7,6
Lα′	11,262	2,9	11,26	3,1
Lα	11,292	0	11,29	0

(*) Valeur recalculée par nous.

Absorption.

	Germanium.		Gallium.
	L_{III}.	L_{II}.	L_{III}.
Angströms	10,187	9,923	11,099
$\frac{\nu}{R}$	89,45	91,82	82,10
$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	9,4	9,6	9,0
eV	1216,7	1249,0	1116,7

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) *Z. Phys.*, **108**, 1938, p. 523.

(2) *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 89.

(3) *Arkiv. für Math. Astron. och. Fysik*, **28** A, n° **8**, 1941.

(4) A. LARSSON, *Dissertation*, Uppsala, 1929.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la présence de différentes sous-structures instantanées dans le noyau de* ^{12}C. Note (*) de M. **Adham Samman**, transmise par M. Francis Perrin.

27 désintégrations $^{12}C + p \rightarrow p' + 3\alpha$ ont été étudiées en détail; huit d'entre elles parfaitement explicables par un choc direct et unique $p \rightarrow \alpha$ (liée à ^{12}C) avaient fait l'objet d'une publication précédente. Neuf autres proviennent d'un choc $p \rightarrow$ nucléon lié, trois d'un choc $p \rightarrow {}^2M$ lié, trois d'un choc $p \rightarrow {}^3M$ lié et enfin quatre autres comportent des chocs multiples du proton contre des particules liées à ^{12}C.

Au début de 1948 (1) P. Cüer avait formulé l'hypothèse de sous-structures instantanées dans les noyaux (notamment les noyaux légers) pour expliquer l'absorption (2) et l'émission (3) des mésons π^-. Cette hypothèse s'est révélée féconde pour l'explication et l'analyse complètes de 27 désintégrations globales $^{12}C + p(\sim 340\,\text{MeV}) \rightarrow p' + 3\alpha - 7{,}28\,\text{MeV}$. Dans un précédent article (4), nous avons montré que huit d'entre elles proviennent d'un choc direct et unique p (incident) $\rightarrow \alpha$ liée à ^{12}C, à la suite duquel ces deux particules sortent immédiatement de ^{12}C laissant un $^8Be^* \rightarrow 2\alpha$. Nous donnons ici les résultats d'analyse des 19 autres et nous montrons que neuf d'entre elles sont explicables par un choc primaire $p \rightarrow$ nucléon lié, trois par un choc $p \rightarrow {}^2M$ lié et enfin trois par un choc $p \rightarrow {}^3M$ lié. A la suite de ces chocs seulement le proton incident sort du noyau sans subir d'autres chocs et ce n'est pas le cas de la particule choquée, étant donné que la désintégration globale se fait en 3α. Pour quatre dernières étoiles, nous avons été amené à envisager des chocs multiples subis par le proton incident avant sa sortie du noyau.

Chocs p incident-nucléon lié (tableau I). — La première colonne donne l'énergie $E_p - E_{p'}$ que perd le proton en traversant le noyau. La colonne 2 donne l'énergie d'excitation éventuelle de $^{12}C^*$. La colonne 3 donne les angles (p, p') mesurés et qui sont à comparer avec ces mêmes angles calculés (colonne 4) à partir d'un choc $p \rightarrow$ nucléon au repos. Dans la colonne 5 figure l'énergie d'excitation éventuelle du $^8Be^*$ résiduel. Les écarts entre les colonnes 3 et 4 étant très petits (et d'ailleurs explicables par le mouvement initial de la particule choquée liée au noyau) le choc primaire $p \rightarrow$ nucléon lié est hautement probable.

Ce groupe de neuf étoiles se subdivise en deux sous-groupes. Le premier, qui contient les quatre premières étoiles, comporte un passage probable par le $^{12}C^*$. En effet, les niveaux calculés sont tous vraisemblables d'une part, et l'on sait d'autre part, grâce à d'autres travaux (5) que dans le modèle du noyau composé (basse énergie) lorsque $^{12}C^*$ dispose d'environ 20 MeV dans le système du centre de masse (ce qui est le cas ici), il se désintègre en deux stades émettant une α et un $^8Be^* \rightarrow 2\alpha$. Nous constatons enfin la vraisemblance des niveaux calculés du $^8Be^*$ résiduel.

TABLEAU I.

Choc p → nucléon.

Ep — Ep′ (MeV).	Excitation de $^{12}C^{*}$.	Angle (p, p′) mesuré.	Angle (p, p′) calculé.	Excitation de $^{8}Be^{*}$.
18,4 ± 0,4...	15,9 ± 0,5	14° ± 1°	13°	4,1 ± 0,3
21,2 ± 0,6...	20,7 ± 0,6	13°30′ ± 1	13°30′	10,9 ± 0,4
21,9 ± 0,6...	20,5 ± 0,5	13,30 ± 1	14	3,2 ± 0,4
22,1 ± 0,5...	20,6 ± 0,4	14 ± 1	14	5,7 ± 0,4
30,1 ± 0,5...	(28,7 ± 0,5)	13 ± 1	15,30	(11,7 ± 0,5)
35,8 ± 0,5...	(32,8 ± 0,5)	19 ± 1	18,30	(5,7 ± 0,4)
36 ± 0,5...	(32 ± 0,5)	18 ± 1	18,30	(19,9 ± 0,5)
37,4 ± 0,5...	(34,5 ± 0,4)	20 ± 1	18,30	(3,7 ± 0,5)
41,4 ± 0,5...	(38,7 ± 0,4)	20 ± 1	19,30	(17,6 ± 0,4)

Le deuxième sous-groupe, qui contient les cinq dernières étoiles, comporte des énergies disponibles de ^{12}C trop grandes pour qu'il s'agisse d'un noyau excité. Le passage par $^{12}C^{*}$ est donc exclu et nous sommes amené à supposer un processus de désintégration selon lequel le nucléon choqué heurte ensuite une particule α et l'expulse immédiatement. La disposition des 3α par rapport au proton sortant p' nous a permis d'identifier la première α ainsi expulsée et de calculer l'excitation éventuelle de $^{8}Be^{*}$. Nous constatons que les valeurs trouvées sont toutes connues et nous signalons que les autres combinaisons des 3α deux à deux n'ont pas donné des excitations vraisemblables du $^{8}Be^{*}$.

Chocs p incident → ^{2}M. — L'étude de ce groupe de trois étoiles est résumée dans le tableau II. Nous y constatons un seul passage par le $^{12}C^{*}$. Les valeurs numériques qui y figurent ont été calculées en se basant sur un raisonnement analogue à celui fait précédemment.

TABLEAU II.

Choc p → ^{2}M.

21,5 ± 0,4...	17,1 ± 0,4	20° ± 1°	20°	11 ± 0,4
45,1 ± 0,4,..	(37,7 ± 0,5)	31 ± 1	29	(5,6 ± 0,3)
41,3 ± 0,6...	(32,3 ± 0,6)	27 ± 1	27,30′	(10,5 ± 0,4)

Chocs p incident → ^{3}M. — Toujours d'après le même raisonnement, nous avons dressé le tableau III où nous constatons deux passages par $^{12}C^{*}$ sur trois étoiles.

TABLEAU III.

Choc p → ^{3}M.

30,3 ± 0,4...	23,6 ± 0,4	28° ± 1	28°	2,5 ± 0,4
26,9 ± 0,4...	22,6 ± 0,4	26 ± 1	26,30′	0,2 ± 0,3
54,6 ± 0,6...	(35 ± 0,7)	39 ± 1	39	(7,6 ± 0,5)

Groupe à chocs multiples (tableau IV). — L'angle du proton sortant ne répondant pas assez bien à un choc du proton incident contre une sous-structure instantanée bien caractérisée (sauf dans la première étoile où il pourrait s'agir d'un choc $p \rightarrow {}^6M$), nous sommes amené à supposer que le proton incident subit plus d'un choc avant de sortir du noyau. Nous y remarquons le passage par ${}^{12}C^*$ dans trois étoiles sur cinq. Nous donnons dans la colonne 4 les angles qu'aurait le proton sortant s'il s'agissait d'un choc unique $p \rightarrow {}^nM$.

TABLEAU IV.

Chocs multiples.

20,1 ± 0,4...	11,1 ± 0,4	33° ± 1°	33° (de ${}^6M$)	3,5 ± 0,4)
27,4 ± 0,5...	21 ± 0,5	19 ± 1	16° (de ${}^1M$) 22° (de ${}^2M$)	2,1 ± 0,5
39,8 ± 0,4...	24,5 ± 0,4	45 ± 1	43° (de ${}^5M$) 47° (de ${}^6M$)	5 ± 0,4
55 ± 0,6...	(49 ± 0,6)	26 ± 1	22° (de ${}^1M$) 33° (de ${}^2M$)	(16,9 ± 0,5)

Remarques générales. — Nous avons observé au cours de nos calculs que, dans quatre cas sur ces 19, une particule α sort du noyau dans une direction très voisine de celle dans laquelle devrait sortir la particule ${}^nM$ choquée. Nous pourrions éventuellement envisager pour ces quatre étoiles, un processus selon lequel la sous-structure ${}^nM$ choquée emporte une autre particule (se trouvant dans des conditions favorables) de façon à former une particule α émergeant immédiatement du noyau (processus de « pick-up » connu aux basses énergies).

Nous remarquons également d'après les tableaux que, lorsqu'il y a passage par ${}^{12}C^*$, ce sont les niveaux voisins de 20 MeV qui sont les plus fréquents et que dans ce cas, ce sont généralement les niveaux bas de ${}^8Be^*$ qui sont alors les plus probables. Dans les cas où le passage par ${}^{12}C^*$ est exclu, ce sont les hauts niveaux du ${}^8Be^*$ qui se manifestent le plus souvent.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) *Colloques de Maurice de Broglie*, 1948.

(2) P. CÜER, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 846.

(3) P. CÜER, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 899.

(4) A. SAMMAN, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2232.

(5) P. CÜER et J. J. JUNG, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2401,

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'évolution de diverses variétés de bioxyde de manganèse dans la dépolarisation.* Note (*) de MM. **JEAN BRENET** et **PIERRE MALESSAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que les variétés α et γ actives de bioxyde de manganèse se transforment à partir de la masse même du réseau cristallin. Pour la variété β peu active, la transformation est progressive. Ces transformations sont indépendantes de la nature des cations de l'électrolyte, du pH, du rayon ionique, de la densité de courant de décharge. L'élément polarisant semble être, dans tous les cas, l'ion H^+.

Dans une Note précédente [1] nous avons examiné l'évolution du bioxyde de manganèse au cours de la dépolarisation en l'absence de carbone; ce dernier ne joue aucun rôle dans cette évolution. Nous avons poursuivi cette étude en opérant avec chacune des variétés de bioxydes, α ou cryptomélane, β ou pyrolusite et enfin γ, prises séparément. En particulier pour $MnO_2\alpha$ nous avons opéré sa préparation à partir de $MnO_2\beta$ sans intervention de gros cations, suivant ce que l'un de nous a déjà précisé [2]. Le carbone ne jouant aucun rôle dans l'évolution, nous avons dès lors constitué les cathodes avec un mélange comportant 95 % de bioxyde et 5 % de carbone. Ceci permet d'obtenir beaucoup plus aisément des quantités d'électricité importantes lors des décharges, ce qui facilite évidemment l'étude des phénomènes de dépolarisation. Par ailleurs, outre le facteur variété de bioxyde, nous avons examiné divers autres facteurs susceptibles de conditionner cette évolution des bioxydes.

Nous avons examiné l'influence de la nature du cation de l'électrolyte, à partir des chlorures de : Al^{3+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+, Li^+, Mn^{2+}. Ceci permet l'étude de l'influence du rayon cristallin des cations du potentiel électrochimique et de la solvatation de ces ions. Par ailleurs, ces solutions de chlorures ont été utilisées à des concentrations oscillant entre 1 N et 5N environ. Dans chaque cas les pH des solutions initiales ont varié de 1 à 7 environ. Enfin, pour l'anode nous avons utilisé le zinc, mais parfois le cuivre. Nous avons examiné aussi l'influence de la densité de courant en opérant des décharges sur résistances fixes soit de 10 Ω, soit de 50 Ω. Ces décharges ont été poussées soit jusqu'à 500 Cb environ par gramme de bioxyde, soit jusqu'à 800, soit au-delà de 1 200 Cb quand cela a été possible. Les résultats essentiels suivants ont pu être mis en évidence : l'évolution de $MnO_2\gamma$ est la même que celle déjà signalée [1] à savoir une première phase correspondant à une dilatation de la maille. Ensuite apparaît brutalement un réseau isostructural de Mn_3O_4 et que nous considérons comme correspondant à la variété $\gamma\ Mn_2O_3$. Enfin, plus ou moins rapidement suivant les électrolytes, mais très progressivement, apparaît l'oxyde MnOOH sous la forme manganite, et peut-être même parfois, des traces de la variété groutite [3] de MnOOH. Pour la variété $MnO_2\ \alpha$ en opérant avec certaines précautions, nous avons pu observer le même type d'évolution, ce qui n'avait pu être mis en évidence dans les premiers résultats [1], savoir : une dilatation de la maille, apparition de $\gamma\ Mn_2O_3$ et formation de manganite. Enfin pour $MnO_2\ \beta$ nous observons seulement l'apparition progressive de la manganite comme cela a déjà été signalé [4].

Ces résultats montrent donc que les mécanismes de dépolarisation peuvent être très différents dans le cas de $MnO_2\alpha$ et $MnO_2\gamma$ d'une part, et de $MnO_2\beta$ d'autre part. L'évolution des variétés α et γ se fait à partir de la masse du réseau comme le montre la dilatation de leur réseau. L'apparition de $\gamma\ Mn_2O_3$ résulte bien de la transformation du réseau initial lorsque la dilatation est telle qu'il ne peut plus être assez stable. L'apparition de MnOOH

peut résulter, par contre, d'un phénomène secondaire de reprécipitation à partir des ions Mn^{2+} qui passent en solution dans l'électrolyte. Cette reprécipitation est d'autant plus marquée que le pH de la solution, en cours de décharge, évolue davantage vers l'alcalinité. Par contre pour la pyrolusite, la dépolarisation doit commencer à partir des faces des cristaux immédiatement en contact avec l'électrolyte et non à partir de la masse même du réseau. Cette formation de MnOOH résulterait aussi plutôt d'une reprécipitation à partir des ions Mn^{2+} et non d'une transformation du réseau de pyrolusite en celui de la manganite. En outre, ces résultats montrent, à notre avis, que dans tous les cas c'est le même facteur qui conditionne l'évolution du dépolarisant; ce facteur est très certainement le proton résultant d'une réaction cathodique secondaire, car d'une part, les rayons très divers des cations examinés excluent la possibilité de pénétration de cations dans le réseau du bioxyde; d'autre part, les potentiels de ces cations sont aussi très dispersés et ne peuvent permettre d'envisager la décharge directe de ces cations sur la cathode. D'ailleurs, par une électrolyse opérée dans de l'eau acidulée à SO_4H_2 nous avons observé le même phénomène de dilatation initiale à condition de ne pas dépasser toutefois environ 400 Cb par gramme de bioxyde. Or dans ce cas il ne peut guère se former que des protons à la cathode. Ceci nous paraît bien confirmer l'hypothèse précédente.

Pour le pH il n'intervient que pour faciliter plus ou moins la reprécipitation des ions Mn^{2+} passés en solution. Enfin la concentration des solutions et la densité du courant de décharge ne jouent pas non plus de rôle dans l'évolution décrite. De plus il nous semble que ces résultats peuvent permettre de comprendre les différences d'activité des bioxydes car l'accessibilité du réseau est très différente pour les variétés α et γ et la variété β. Nous serons donc conduits à envisager des mécanismes de dépolarisation qui, précisément, devront tenir compte de ce facteur activité, ce que ne peuvent faire les théories classiques. Tout particulièrement nous devons insister, dans le cas des variétés α et γ, sur ce fait que la dépolarisation peut se faire partiellement sans modification du réseau initial, ce qui est exclu pour la variété β. Enfin, la formation de la variété $\gamma\, Mn_2O_3$ à partir de $MnO_2\alpha$ et $MnO_2\gamma$, permet d'envisager que ce sous-oxyde peut encore jouer un certain rôle dépolarisant. En effet l'oxyde $\gamma\, Mn_2O_3$, isostructural de Mn_3O_4, est très fortement lacunaire en ions manganèse et son état d'oxydation correspond en fait à $MnO_{1,58}$ environ et non à $MnO_{1,5}$ comme pour MnOOH ou la variété cubique $\alpha\, Mn_2O_3$.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 111.

(2) J. Brenet, *Rev. Génér. Électr.*, 1, 1956, p. 61-64.

(3) J. Brenet, A. Grund et A. M. Moussard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 695.

(4) J. Brenet et A. M. Moussard, *Symposium React. État Solide*, 1952, Ed. Goeteborg II, 1954, p. 596-600.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de quelques p-quinones substituées dans la région de* 1600 cm^{-1}. Note de Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Jean Deschamps**, présentée par M. Paul Pascal.

Une quarantaine de *p*-quinones substituées ont été examinées par spectroscopie infrarouge. Le nombre et la position des bandes $\nu_{C=O}$ sont discutés.

Au cours d'un travail actuellement en cours de publication (1), nous avons examiné par spectroscopie infrarouge, dans la région comprise entre 1560 et 1700 cm^{-1}, une trentaine de *p*-benzoquinones et 1.4-naphtoquinones substituées. Indépendamment, une étude infrarouge portant sur une vingtaine de *p*-benzoquinones vient d'être publiée par Fieser et ses collaborateurs (2). Quelques remarques s'imposent à la suite de la lecture de ce Mémoire.

Ces auteurs ne croient pas possible d'expliquer les dédoublements de la bande attribuée aux vibrations des carbonyles par la disparition de la symétrie entre les deux C=O. Cette conclusion ne nous paraît pas pouvoir être retenue. En effet, à une seule exception près, les considérations de symétrie permettent de prévoir correctement le nombre de bandes $\nu_{C=O}$ des composés que nous avons étudiés (1), (3). L'unique cas aberrant concerne la 2-méthyl *p*-benzoquinone. Nous pensons qu'il s'agit ici d'une difficulté expérimentale de résolution. En effet, une étude théorique par la méthode des orbitales moléculaires (4) conduit à prévoir, pour les quinones substituées par des groupes CH_3, des séparations de l'ordre de 5 à 10 cm^{-1}. Une telle proximité de deux bandes larges n'en permet généralement pas la résolution, même avec un prisme de fluorure de calcium et en utilisant des solutions diluées. Nous pensons que les cinq cas aberrants de Yates, Ardao et Fieser, portant sur des alcoylquinones, s'expliquent de la même manière, l'emploi d'un prisme de chlorure de sodium diminuant encore les possibilités de résolution.

L'étude théorique ci-dessus mentionnée (4) comprend le calcul de paramètres permettant de déterminer les fréquences $\nu_{C=O}$ en fonction des divers substituants; les nombres d'onde ainsi obtenus sont en bon accord avec les résultats de Yates, Ardao et Fieser, tout comme avec nos valeurs expérimentales.

Les auteurs cités n'ont pas cherché à relier les fréquences mesurées aux potentiels d'oxydo-réduction; mais leurs résultats conduisent à des points représentatifs qui se situent correctement sur la droite traduisant la relation entre potentiels d'oxydoréduction et fréquences $\nu_{C=O}$ des quinones (1).

Nous sommes d'accord avec Yates, Ardao et Fieser pour attribuer, dans le cas des *p*-benzoquinones substituées, les bandes fortes de la région

comprise entre 1560 et 1620 cm^{-1} aux vibrations des doubles liaisons dans le noyau ([1]).

Enfin, en ce qui concerne la *p*-benzoquinone, ces auteurs n'ont pas observé, même en solution dans le sulfure de carbone, le dédoublement de la bande $\nu_{C=O}$ dont seul un prisme de fluorure de calcium permet, ainsi que nous l'avons vérifié, la résolution nette. Ils critiquent cependant la première interprétation que nous avions donnée de ce phénomène ([5]), rejoignant ainsi nos dernières conclusions ([1]), ([6]), ([7]).

([1]) *J. Chim. Phys.*, 1956 (sous presse).

([2]) P. Yates, I. M. Ardao et L. F. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 650.

([3]) L'étude récente de six autres *p*-benzoquinones substituées et de quatre 1.4-anthraquinones substituées a confirmé de nouveau les conclusions du premier Mémoire ([1]).

([4]) J. Deschamps, M. Paty et M.-L. Josien, *Colloque National d'Optique moléculaire et de Physicochimie structurale*, Bordeaux, 7-11 mai 1956.

([5]) M.-L. Josien et J. Deschamps, *J. Chim. Phys.* 52, 1955, p. 213.

([6]) A. Hadni, J. Deschamps et M.-L. Josien, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1014.

([7]) J. Deschamps et M.-L. Josien, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 554.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'autodiffusion dans l'iodure de potassium monocristallin et polycristallin.* Note (*) de Mlle **Françoise Noyer** et M. **Jean-François Laurent**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'un de nous a étudié avec J. Bénard, au cours de précédentes recherches, la diffusion des ions Na^+ et Cl^- dans le réseau cristallin du chlorure de sodium ([1]). Cette étude avait montré que la vitesse d'autodiffusion de Na^+ à température donnée reste la même, que l'échantillon soit mono- ou polycristallin, tandis que la vitesse de diffusion de Cl^- s'accroît avec la subdivision des cristaux dans lesquels il diffuse, cet accroissement n'entraînant toutefois aucune variation notable de l'énergie d'activation du processus de diffusion. Pensant que cette différence de comportement des ions à l'égard des surfaces intercristallines devait être reliée à la polarisabilité élevée des anions, nous avons poursuivi nos expériences sur l'iodure de potassium, l'iode étant plus polarisable que le chlore. Nous nous proposons d'exposer dans cette Note les résultats de ces recherches.

Les mesures de diffusion de I^- et de K^+ en fonction de la température ont été effectuées sur des mono- et des polycristaux de KI. Les éléments radioactifs utilisés sont ^{131}I et ^{42}K. Les méthodes expérimentales qui nous ont servi à déterminer les coefficients de diffusion et à préparer les échantillons sont les mêmes que celles décrites dans la Note citée plus haut ([1]).

Il est possible d'établir un diagramme (*fig.* 1) représentant les différentes courbes $\text{Log} D = f(1/T)$ pour l'autodiffusion de K^+ et de I^- dans des mono- et des polycristaux de KI.

L'examen de la figure montre que dans le domaine de température étudié, les droites $\text{Log}\,D = f(1/T)$ relatives à la diffusion de K^+ dans des échantillons

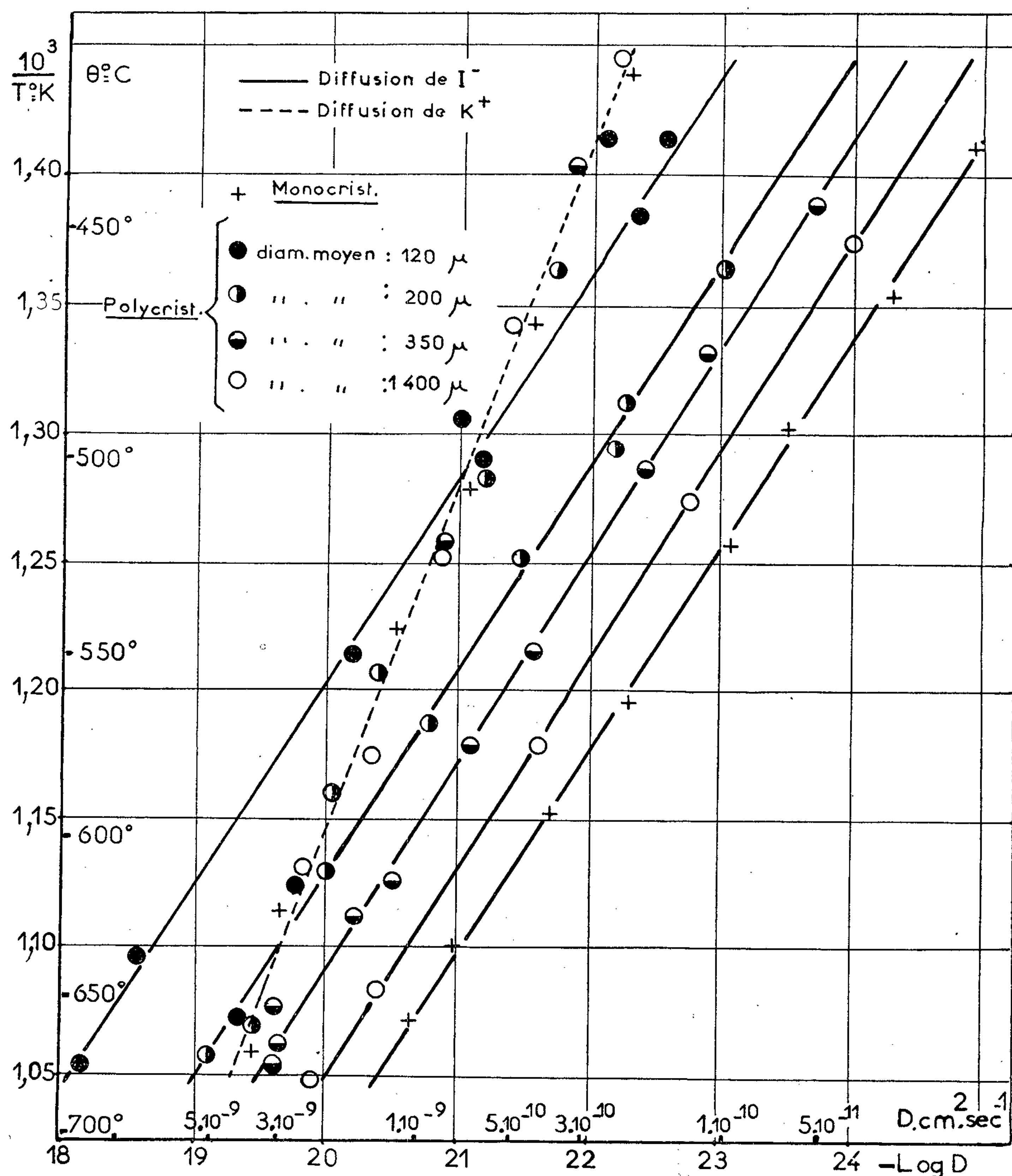


Fig. 1.

monocristallins et dans des échantillons polycristallins dont la dimension moyenne des cristaux varie, se confondent et ont pour équation

$$D_{KI}^{K^+} = 10^{-5} \exp\left(-\frac{14\,800}{RT}\right).$$

Par contre, dans le cas de la diffusion de I^-, on note un net accroissement de la vitesse de diffusion avec la subdivision des cristaux; ainsi le coefficient de diffusion pour une même température est multiplié par 8 lorsque l'on passe du cristal unique aux cristaux les plus petits (120 μ). Il faut remarquer toutefois que cet accroissement n'entraîne aucune modification notable de l'énergie

d'activation. Pour l'autodiffusion de I^- dans des cristaux uniques de KI nous avons

$$D^{I^-}_{KI_{\text{monocristal}}} = 1,2.10^{-3} \exp\left(-\frac{25\,700}{RT}\right).$$

Les énergies d'activation d'autodiffusion de I^- et de K^+ dans KI sont donc respectivement : $Q^{I^-}_{KI} = 25\,700$ cal/ion et $Q^{K^+}_{KI} = 14\,800$ cal/ion.

En comparant les résultats de cette étude à ceux que nous avions obtenus antérieurement avec NaCl (¹) on peut remarquer que la diffusion des cations (Na^+ et K^-) n'est pas modifiée, que celle-ci s'opère sur des échantillons mono ou polycristallins; par contre, la diffusion des anions (Cl^- et I^-_2) est largement influencée par la présence des surfaces intercristallines. Des études par autoradiographie confirment d'ailleurs très nettement la diffusion préférentielle des anions aux joints des cristaux.

Le fait que l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion est la même dans les cristaux uniques et dans les échantillons polycristallins permet d'écrire

$$D_G = (D_M + D_{jg}) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

expression dans laquelle D_G représente le coefficient de diffusion globale, D_M le terme de fréquence de l'équation d'Arrhénius relatif à la diffusion purement massique et D_{jg} un coefficient proportionnel d'une part au terme de

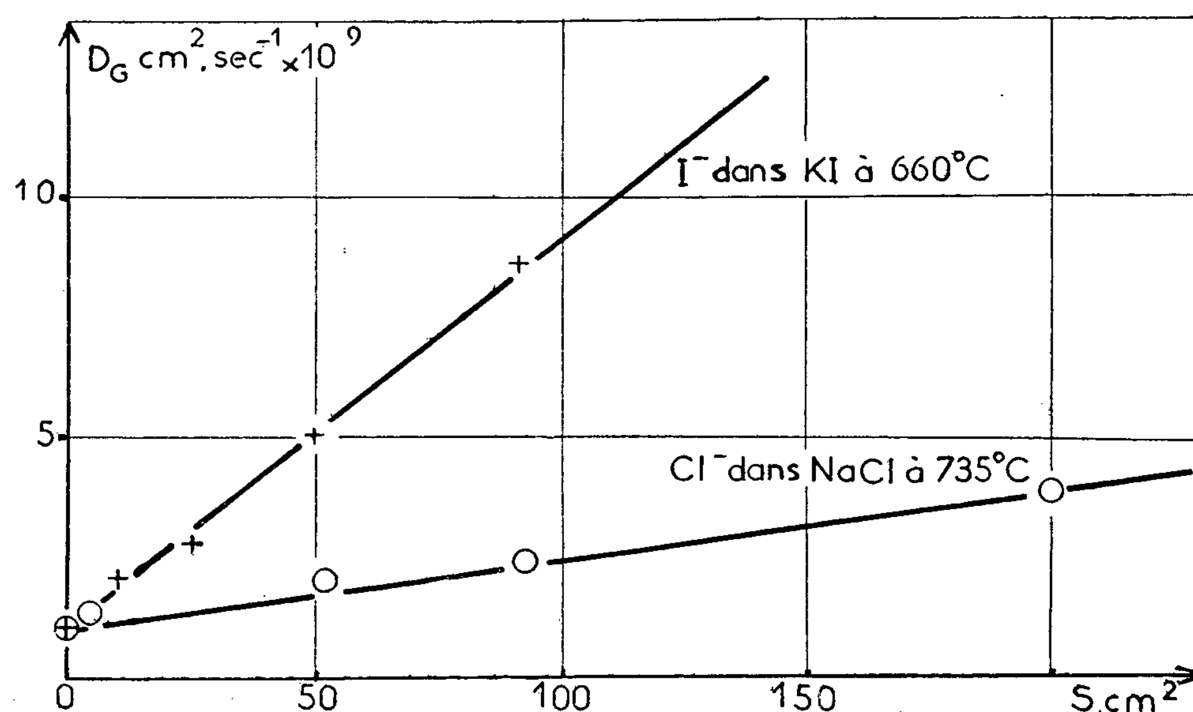


Fig. 2.

fréquence D_s relatif à une diffusion ayant lieu uniquement aux surfaces intercristallines et d'autre part à la surface totale des grains soit $1/r$ (r = diamètre moyen des grains). On a donc

$$D_G = \left(D_M + \frac{kD_s}{r}\right) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right).$$

Pour vérifier cette expression, nous avons porté dans un diagramme (*fig.* 2), les coefficients D_G en fonction de la surface des cristaux, pour la diffusion de I^- dans KI et de Cl^- dans NaCl. Les températures ont été choisies dans chaque système de telle façon que le coefficient de diffusion des anions dans l'état monocristallin soit identique, soit $D_{KI}^{I^-} = D_{NaCl}^{Cl^-} = 10^{-9}\ cm^2.s^{-1}$; les températures de diffusion étant respectivement : I^- dans KI : 660° C e Cl^- dans NaCl : 735° C.

La loi de variation de D_G en fonction de la surface totale des grains est bien linéaire. On constate de plus que la diffusion de I^- dans KI est beaucoup plus sensible que celle de Cl^- dans NaCl à l'influence des surfaces intercristallines. On a en effet

$$D_{NaCl\ \text{polycristallin (110}\,\mu)}^{Cl^-} = 2,5\ D_{NaCl\ \text{monocristallin}}^{Cl^-}$$

$$D_{KI\ \text{polycristallin (120}\,\mu)}^{I^-} = 8\ D_{KI\ \text{monocristallin}}^{I^-}$$

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) J. F. Laurent et J. Bénard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1204.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude énergétique des transformations « secondaires » de la silice.* Note (*) de MM. **Pierre Lakodey, Charles Eyraud** et **Marcel Prettre**, présentée par M. René Perrin.

La méthode d'analyse enthalpique différentielle (1) procède de la méthode d'analyse thermique différentielle. Les modifications essentielles sont :

1° Une poudre bonne conductrice de la chaleur et de l'électricité (par exemple le graphite) est ajoutée en proportion connue à l'échantillon et au témoin;

2° La différence de température entre l'échantillon et le témoin est maintenue aussi voisine que possible de zéro par envoi d'énergie électrique qui est dissipée dans l'échantillon ou le témoin sous forme d'énergie calorifique;

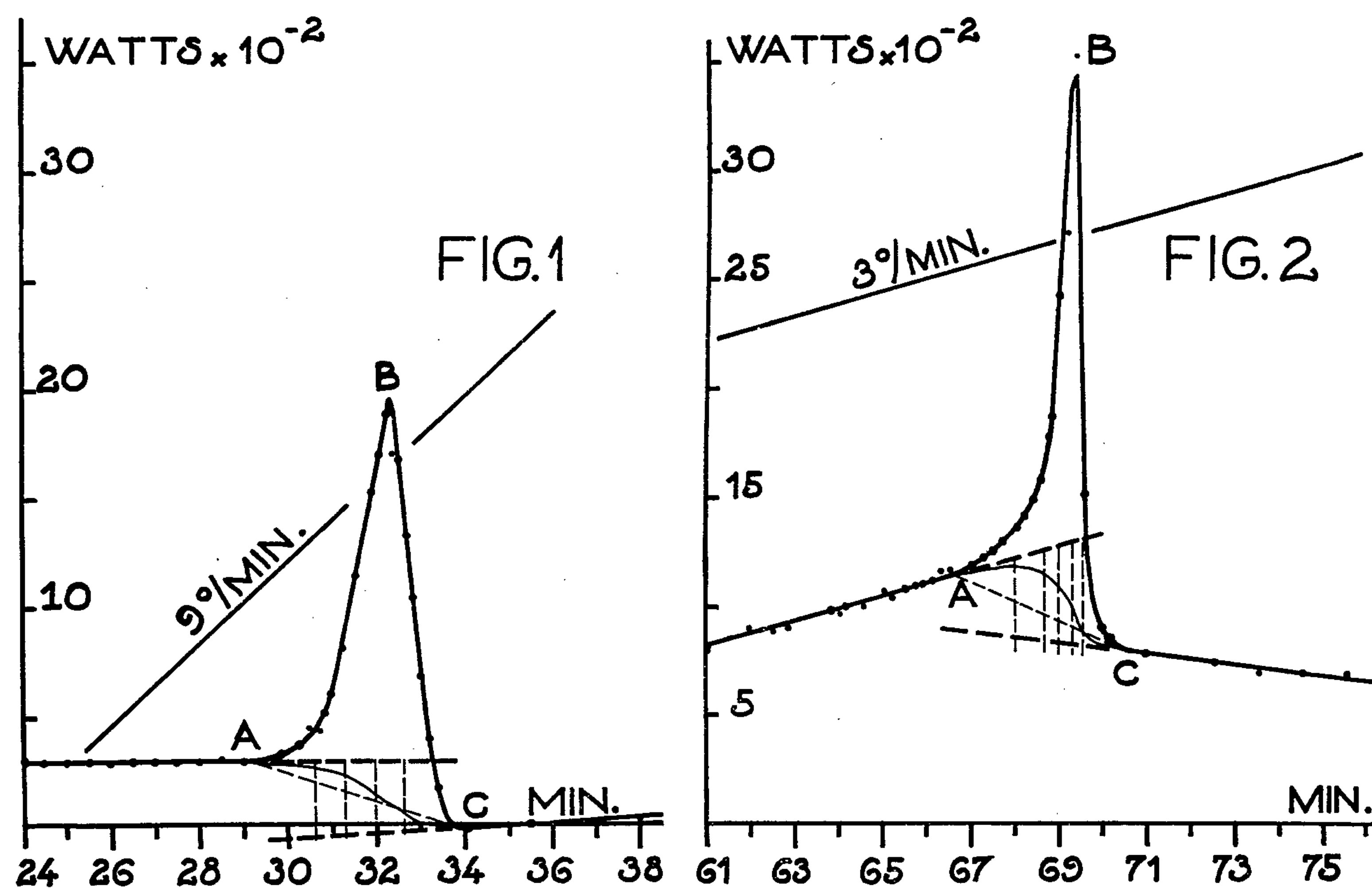
3° L'échantillon et le témoin, contenus dans des cylindres de stéatite de 1 mm d'épaisseur qui assurent leur isolement électrique, sont thermiquement isolés du bloc métallique par une couche gazeuse de 1 mm d'épaisseur qui constitue la résistance thermique. Le thermocouple différentiel est disposé horizontalement.

Si la réaction étudiée est endothermique la puissance électrique d'appoint P, mesurée à chaque instant t, avec un wattmètre, est égale à la variation d'enthalpie $\Delta H_T/\Delta_t$ due à la réaction.

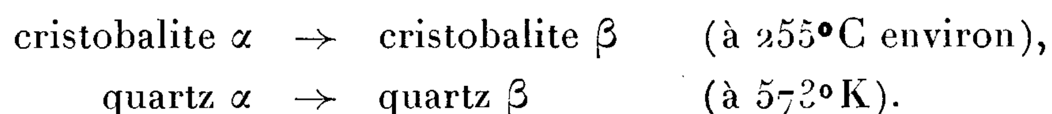
Si la réaction est exothermique, l'aire de la courbe $P = f(t)$ ne donne la chaleur de réaction que si l'on fait une correction concernant les capacités calorifiques de l'échantillon et du témoin (2).

Pour les réactions à forte thermicité, comme la déshydratation des hydrates d'alumine ([3]) aucune correction complémentaire n'est nécessaire. En effet, quand la température s'élève, les variations d'enthalpie dues aux variations des capacités calorifiques des produits sont très petites vis-à-vis de la variation d'enthalpie due à la réaction. La reproductibilité des résultats est voisine de 1 à 2 % quelle que soit la vitesse de montée en température.

Quand l'énergie de réaction est faible (de l'ordre de 1 cal/g) l'axe des abscisses n'est plus la limite inférieure de l'intégration. Une certaine puissance électrique doit être envoyée à chaque instant dans l'appareil, avant et après la réaction, pour maintenir nulle la différence de température.



Les figures 1 et 2 (le temps en minutes est porté en abscisses, la puissance fournie à l'échantillon en ordonnées) concernent respectivement les réactions :



cristobalite $\alpha \rightarrow$ cristobalite β (à 255°C environ),

quartz $\alpha \rightarrow$ quartz β (à 573°K).

L'énergie de réaction est obtenue en première approximation en mesurant la surface entre la courbe ABC et la base linéaire AC, A et C étant considérés comme les points figuratifs du début et de la fin de réaction. Pour avoir une meilleure approximation on admet que la puissance électrique fournie pour compenser la variation d'enthalpie due à l'inégalité des capacités calorifiques de l'échantillon et du témoin et leurs variations avec la

température est proportionnelle à la quantité transformée. Cette quantité est déterminée à chaque instant de la réaction en divisant la surface ABC en sections qui sont mesurées. La base curviligne AC ainsi obtenue donne une meilleure valeur de l'énergie de réaction. Cette opération pourrait être répétée pour avoir un résultat encore meilleur. En pratique l'hypothèse faite pour le tracé de la limite inférieure de l'intégration est une approximation grossière. C'est pourquoi l'erreur ne peut être inférieure à 10 % dans la mesure des petites énergies de réaction.

Dans toutes les expériences les poids d'échantillons utilisés varient de 1 à 2 g. Un point important est d'éviter la séparation de la poudre échantillon et du graphite lors de l'introduction de leur mélange dans le bloc.

Un mélange de bioxyde de titane (anatase) 75 %, et de graphite 25 %, convient assez comme témoin. La même proportion de graphite est ajoutée à la silice. Un quartzite broyé (grains inférieurs à 70 μ), puis lavé plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique (99,9 % de silice) a été employé comme quartz. Sa densité est 2,64. La cristobalite utilisée a été préparée par chauffage de ce quartz 5 h à 1000° C en présence de 1,5 % de carbonate de sodium. Sa densité est de 2,33 à 2,34. Les essais ont été faits avec des montées en température sensiblement linéaires à raison de 9° C/mn pour la cristobalite et de 2,5 à 3° C/mn pour le quartz. Deux blocs différents ont été mis en œuvre pour l'étude de la cristobalite; ils conduisent à des résultats très voisins.

Les chaleurs de réactions ainsi obtenues sont de 3,2 cal/g et de 1,75 cal/g, en moyenne, et respectivement pour les transformations $\alpha\beta$ de la cristobalite et du quartz. Elles se situent dans le domaine des valeurs de la littérature pour ces mêmes inversions.

En effet, on relève, en calorie par gramme :

— pour la cristobalite :

6 [4] — 5,16 ± 0,35 [5] — 3,16 [6] — 2,5 et 1 [7];

— pour le quartz :

4,3 ± 1 [8] — 4,2 ± 0,2 [9] — 4,0 ± 1 [10] — 3,5 [6] — 3,1 [11] — 2,5 [7],
1,8 [12] — 1,5 [13] — 0 [14].

On remarquera que le « pic » de la cristobalite est sensiblement symétrique, alors que celui du quartz ne l'est pas : la pente du côté des hautes températures est très forte. Cette allure de courbe concorde bien avec les mesures de chaleur spécifique du quartz faites par Moser [12] et Sinelnikov [14]. Ce dernier considère l'inversion du quartz comme transformation du second ordre (thermodynamique) donc sans chaleur latente (isotherme).

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) C. Eyraud, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1511.

(2) C. Eyraud et R. Goton, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 423.

(3) C. Eyraud, R. Goton, Y. Trambouze, Tran Huu The et M. Prettre, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 862.

(4) W. P. White, *Amer. J. Sc.*, 4e série, **47**, no 277, 1919, p. 41.

(5) M. A. Mosesman et K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**-2, 1941, p. 2348-2356.

(6) K. K. Kelley, *U. S. Dep. Comm. Bur. Mines Bul.*, 1934, p. 371.

(7) R. B. Sosman, *Inter. Crit. Tab.*, 5, p. 106.

(8) W. P. White, *Z. anorg. Chem.*, **68**, 1910, p. 355; Rieke, *Die Keramik in Dienste von Industrie und Volkswritschaft*, 1924, p. 103.

(9) A. E. Mc Gee, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **9**, 1926, p. 206-247.

(10) Fenner, *Z. anorg. Chem.*, **85**, 1914, p. 133.

(11) F. C. Kracek, *Pap. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington*, 1930, p. 705; R. E. Gibson, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1928, p. 1197-1210.

(12) H. Moser, *Phys. Z.*, **37**, no 21, 1936, p. 737-753.

(13) G. Sabatier, *Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist.*, **77**, nos 4-6, 1954, p. 1077-1083.

(14) N. N. Sinelnikov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **92**, no 2, 1953, p. 369-372.

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Mouillage du polymétacrylate de méthyle commercial; adsorption de corps à longue chaîne ionisés et non ionisés.* Note (*) de Mme **Lina Guastalla**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On a établi au moyen du tensiomètre de mouillage, les courbes d'adsorption sur le polymétacrylate de méthyle commercial d'agents ioniques, ainsi que d'acides et d'alcools non ionisés. Les agents ioniques des deux signes sont adsorbés au mouillage, les acides et les alcools non ionisés au démouillage.

Le polymétacrylate de méthyle commercial (PMCM) est imparfaitement mouillable par l'eau; on ne peut fixer avec précision les valeurs des tensions d'adhésion eau-PMCM; des lames faites dans une même feuille, nettoyées dans des conditions identiques donnent des valeurs moyennes des tensions d'adhésion qui peuvent différer l'une de l'autre de 8 dynes/cm.

Les valeurs suivantes peuvent être prises comme valeurs moyennes :

$\tau_{\text{entrée}}$ (dyne/cm).	$\theta_{\text{entrée}}$ (degrés).	τ_{sortie} (dyne/cm).	θ_{sortie} (degrés).	Hystérésis (dyne/cm).
17	76	54	42	37

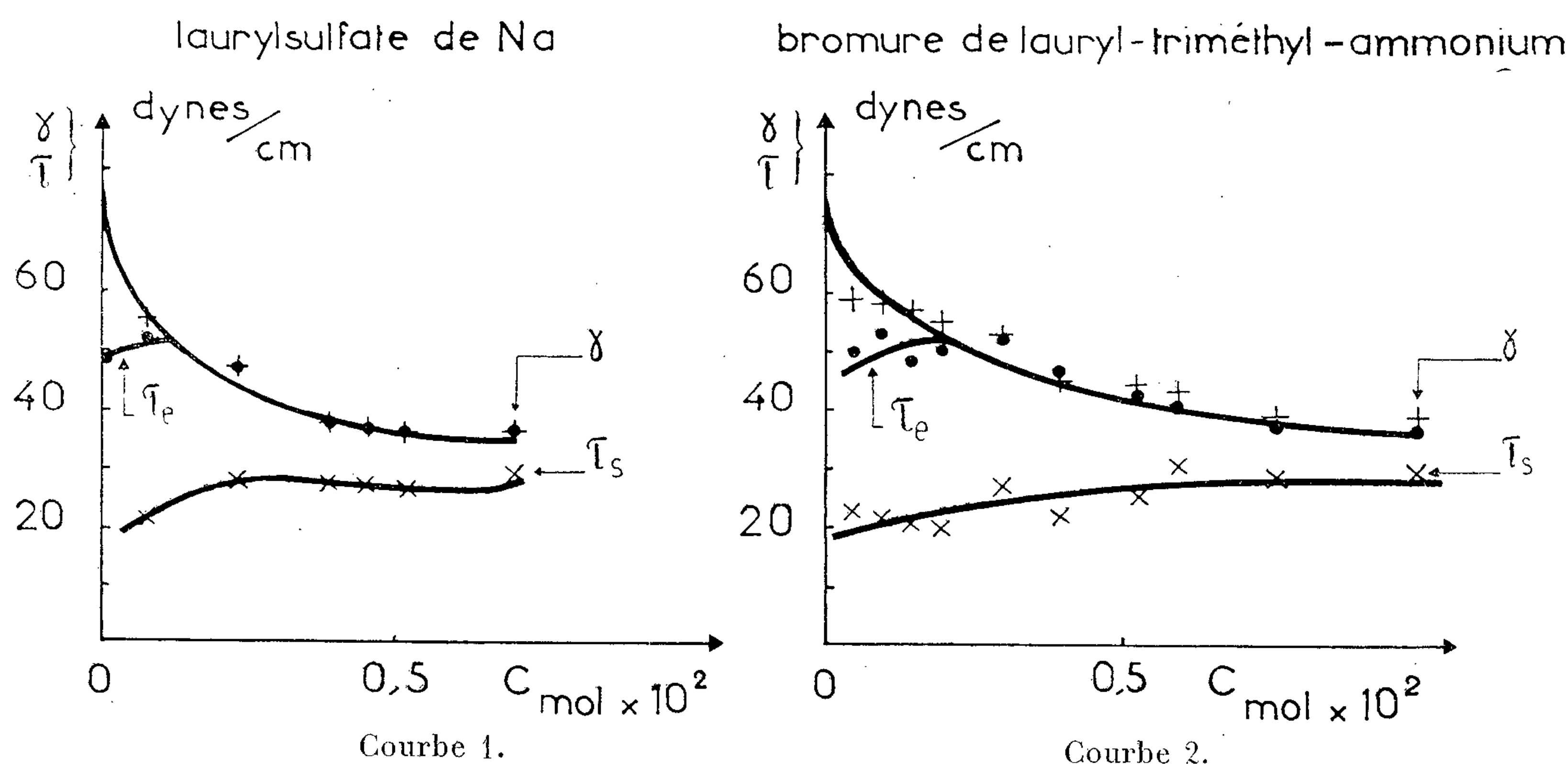
(θ_1 angle de raccordement solide-liquide).

On a étudié l'adsorption sur le PMCM d'un agent anionique et d'un agent cationique en C_{12}, l'adsorption d'acides, en particulier de l'acide laurique (C_{12}) en solution HCl N/100 pour éviter l'ionisation, et de quelques alcools. On a utilisé pour chaque série de solutions une même lame (0,8 mm d'épaisseur); après chaque mesure la lame était nettoyée avec un détersif puis très soigneusement rincée. On a mesuré au tensiomètre à deux fils la tension superficielle γ

des solutions, les tensions d'adhésion τ (solution-PMCM) et construit les courbes γ et τ en fonction de la concentration molaire des solutions.

Rappelons que la tension d'adhésion d'entrée τ_e (solide-solution) est le travail *reçu* pour le mouillage de 1 cm² de surface, que la tension d'adhésion de sortie τ_s est le travail *fourni* pour le démouillage de 1 cm² de surface. On sait que le travail qu'il faut fournir à un système (solide-solution) pour le mouillage ou le démouillage du solide est diminué du travail d'adsorption du soluté sur le solide, ou, ce qui revient au même, le travail que l'on reçoit en est augmenté.

La pente des courbes τ_e et $\tau_s = f(c_{mol})$, (courbes parallèles si l'hystérésis ne diminue pas quand la concentration croît) indiquera donc si l'adsorption du soluté se fait à l'immersion ou à l'émersion de la lame : $d\tau/dc > 0$, il y a adsorption en même temps que mouillage, désorption en même temps que démouillage; $d\tau/dc < 0$, il y a adsorption en même temps que démouillage, désorption en même temps que mouillage. Dans ce dernier cas, la tension d'adhésion τ_e est celle que l'on mesure à partir de la deuxième immersion; le phénomène est irréversible à la première immersion, soit qu'il corresponde seulement au mouillage du solide par le solvant (système PMCM-acide ou alcool), soit qu'il corresponde au mouillage par le solvant et à une première adsorption qui est irréversible (système verre-agent cationique); τ_s est la tension d'adhésion « apparente », puisque le solide adsorbe des molécules pendant son « démouillage ».

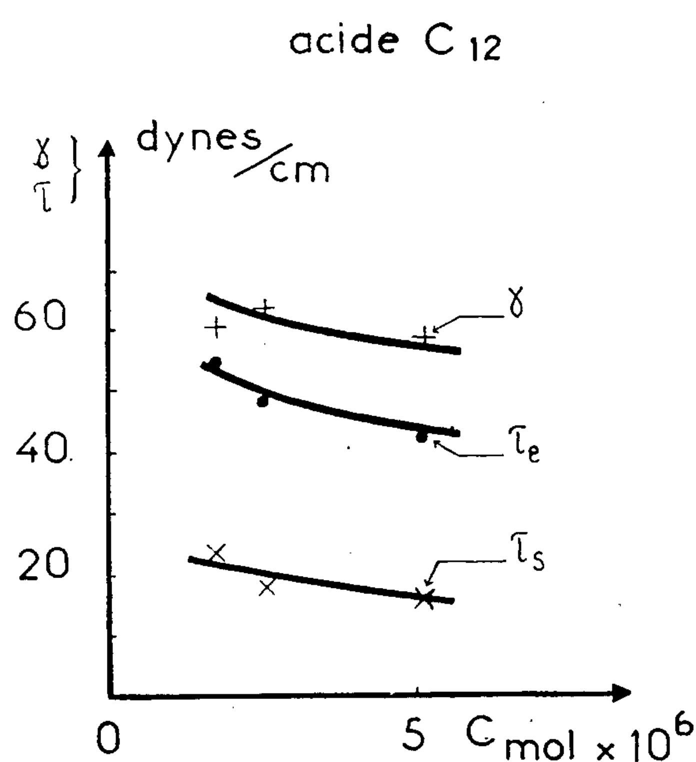


Courbe 1. Courbe 2.

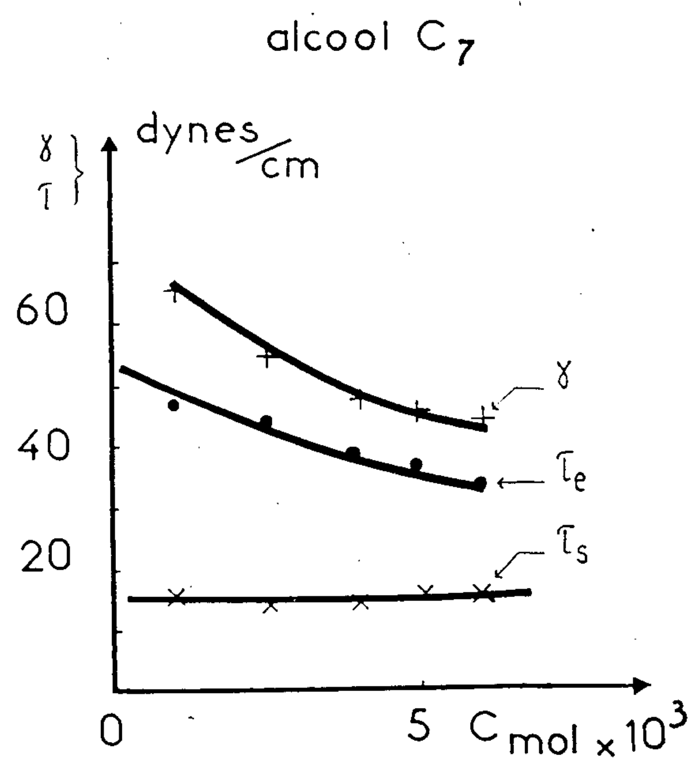
Adsorption de composés ioniques en C_{12} : *laurylsulfate de* Na, *bromure de lauryl-triméthyl-ammonium* (BLTA) (courbes 1 et 2). — Les mesures ont été faites pour des concentrations des solutions entre 0,05.10⁻² M et des valeurs proches de la concentration critique micellaire (C. C. M.), environ 1,5.10⁻² M; les valeurs τ_e et τ_s à une même concentration sont sensiblement les mêmes pour les solutions anioniques et cationiques.

Les pentes des courbes τ_e et $\tau_s = f(c_{mol})$ montrent qu'il y a adsorption à l'immersion, désorption à l'émersion; mais aux environs de $0{,}2.10^{-2}$ M, le phénomène cesse d'être réversible, le travail que l'on reçoit à l'immersion tend à devenir constant et, à l'émersion, le PMCM ne se démouille plus, on mesure la tension superficielle.

Adsorption d'acides à chaîne droite. — Les pentes négatives des courbes τ_e et $\tau_s = f(c_{mol})$ indiquent que l'adsorption se fait à l'émersion, la désorption à l'immersion (courbes 3).



Courbe 3.



Courbe 4.

Adsorption d'alcools à chaîne droite. — Pour l'alcool C_7 (courbes 4), la pente de la courbe τ_s indique qu'il y a adsorption à l'émersion, la courbe τ_e est à peu près une droite de pente nulle, ce qui s'explique quand on considère la diminution du cycle d'hystérésis avec la concentration croissante des solutions. Les mesures de prélèvement faites avec les alcools C_{14} et C_{18} montrent qu'il y a adsorption à l'émersion et désorption à l'immersion.

Rapprochons ces résultats de ceux obtenus : *a.* dans l'étude de l'adsorption du BLTA sur le verre et sur la paraffine [1]; *b.* dans l'étude de l'adsorption des acides et des alcools sur la paraffine [2].

a. L'adsorption du BLTA (à des concentrations supérieures à 10^{-3} M) se fait à l'émersion sur le verre; pour la paraffine le cas est le même que celui du PMCM, il y a adsorption à l'immersion. Le verre et la paraffine sortent démouillés de ces solutions, même pour des concentrations supérieures à la C. C. M.

b. Les alcools et les acides, de même que le BLTA, s'adsorbent à l'immersion sur la paraffine; ions et molécules s'adsorbent donc dans les mêmes conditions sur la paraffine.

Ce travail montre que l'adsorption sur le PMCM se fait différemment pour

les agents ioniques et les corps non ionisés : au mouillage pour les agents anioniques et cationiques, dans des conditions très voisines pour une même longueur de chaîne de la molécule, au démouillage pour les acides et les alcools non ionisés.

(*) Séance du 18 juin 1956.
(1) L. TÉNÈBRE, *J. Ch. Phys.*, 51, 1954, p. 287.
(2) L. GUASTALLA, *Thèse* (à paraître).

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale de la diffusion des ions à travers les dépôts électrolytiques sous l'influence d'un champ électrique.* Note (*) de M. **JEAN ROYON**, présentée par M. Eugène Darmois.

On étudie ici l'influence d'un champ électrique imposé sur la diffusion des ions cuivre à travers un dépôt électrolytique de nickel. On utilise comme métal support du radiocuivre 64 et l'on suit les variations de radioactivité d'une solution de sulfate de cuivre dans laquelle est immergée l'éprouvette, en fonction du temps et du champ imposé.

Dans de précédentes Notes (1), (2), nous avons exposé les résultats que nous avons obtenus pour la diffusion des ions cuivre à travers les revêtements de nickel et défini la notion de temps de passage : « temps que mettent les ions du métal support à traverser le revêtement ».

Il a paru intéressant de reprendre ces expériences en étudiant cette fois l'influence d'un champ électrique sur la diffusion des ions.

Le bain de nickelage est un bain mat classique de composition :

$SO_4Ni, 7H_2O$	100 g/l
$(SO_4)_2(NH_4)_2Ni$	25
$ClNH_4$	19
BO_3H_3	19

utilisé dans les conditions suivantes :

Densité de courant : 0,5 à 1 A/dm².

Différence de potentiel aux bornes de la cellule : 2 à 3 V.

Température : 20° C.

Pour obtenir des revêtements toujours identiques, il est nécessaire de faire une électrolyse à compartiments séparés.

Le champ électrique destiné à polariser l'éprouvette de cuivre couverte de nickel est obtenu en appliquant une différence de potentiel entre celle-ci et une électrode impolarisable.

Le système ainsi formé est alors immergé dans une solution de sulfate de cuivre maintenue à température constante.

De même que dans les précédentes études, le cuivre, métal support, est irradié à la pile atomique de Châtillon et l'on suit la variation de la radioactivité de la solution en fonction du temps.

Pour une même épaisseur du revêtement, on obtient ainsi des courbes d'activité isotopique qui, pour diverses différences de potentiel appliquées, se présentent, toutes corrections faites, comme l'indique la figure 1.

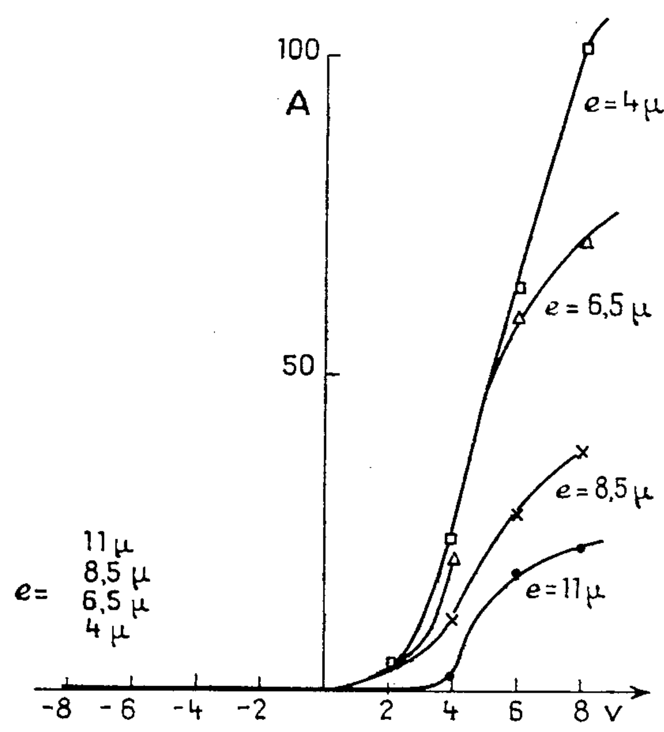


Fig. 3

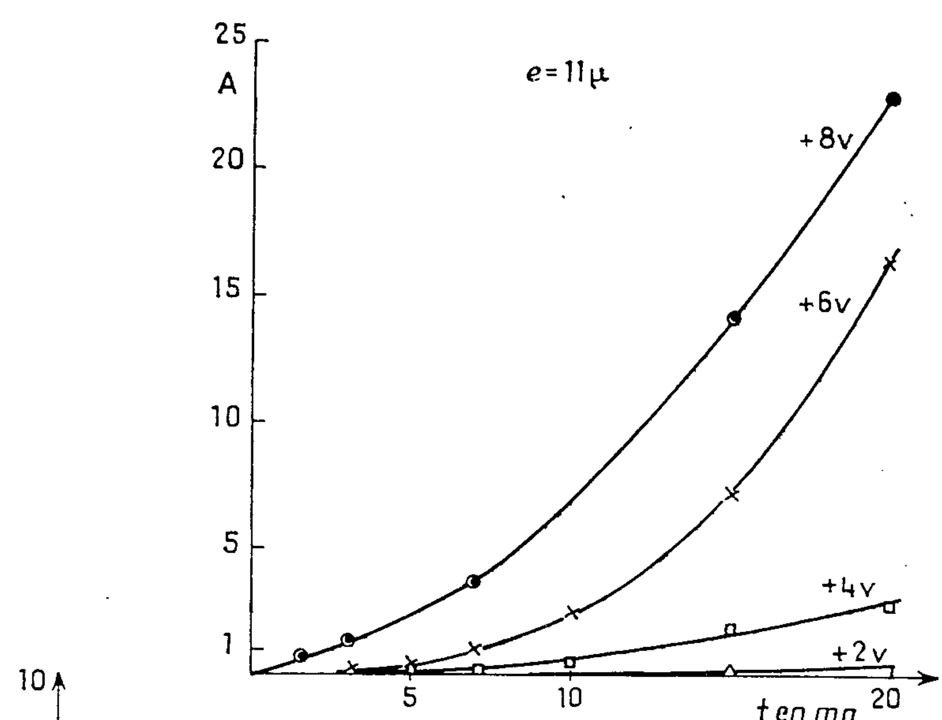


Fig. 1 (lorsque l'éprouvette est en cathode il n'y a pas de débit pendant la durée de l'expérience)

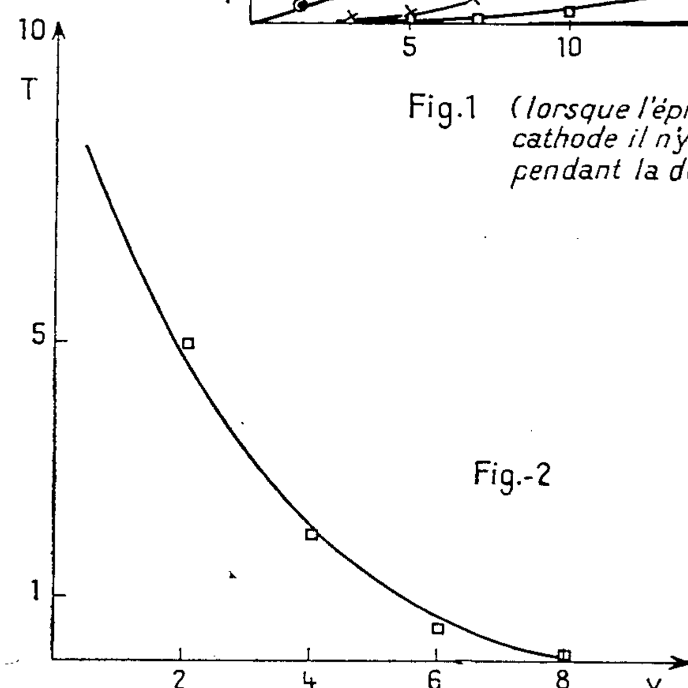


Fig. 2

Le temps de passage qui a pu être déterminé lorsque l'éprouvette est polarisée positivement décroît lorsque cette polarisation croît (*fig.* 2). Lors des polarisations négatives, ce temps devient beaucoup trop grand pour pouvoir être mesuré pendant la durée de l'expérience.

De plus, il a paru intéressant, pour des revêtements de même épaisseur, d'étudier les activités obtenues en solution, après un temps déterminé, en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes. On peut ainsi tracer un réseau de courbes obtenues pour différentes épaisseurs (*fig.* 3). On voit que la forme des courbes tracées rappelle l'allure générale des caractéristiques de lampes électroniques.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 955.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2239.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de différents gaz dans les effets électrochimiques accompagnant l'action des ultrasons.* Note de MM. **René Audubert**, **Jacques Guitton** et **Robert-Olivier Prudhomme**, présentée par M. Eugène Darmois.

Une étude de l'influence de différents gaz sur les effets produits par les ultrasons dans les phénomènes électrochimiques, montre que le CO_2 en supprimant la cavitation, inhibe la formation de stries sur les électrodes, sans supprimer l'abaissement de la surtension.

Comme l'a montré l'un de nous ([1]), l'hydrogène ou des vapeurs telles que l'éther ou l'acétone, inhibent les actions chimiques dans les effets produits par les ultrasons en laissant inchangées les actions mécaniques, cependant que le CO_2 supprime à la fois les effets chimiques et mécaniques.

C'est pourquoi il nous a paru naturel d'étudier l'influence de ces gaz sur les phénomènes électrochimiques produits par les ultrasons. Plusieurs auteurs ont en effet constaté l'apparition très rapide de stries régulièrement espacées d'une demi-longueur d'onde sur des électrodes métalliques utilisées comme cathodes ([2]) ou comme anodes ([3]) ainsi que la diminution de la surtension cathodique et anodique. D'autre part, des expériences récentes ([3]) ont montré que l'action des ultrasons sur la surtension anodique du cuivre pouvait être assimilée à celle d'une agitation du liquide ou de l'électrode.

Toute une série d'essais a été effectuée en soumettant une lame de cuivre fonctionnant comme anode ou comme cathode à des ondes stationnaires ultrasonores provenant d'un faisceau de 960 KHz d'une intensité de $3 W/cm^2$. Des électrodes de cuivre de $10 cm^2$ de surface totale, placées parallèlement à la direction du faisceau étaient plongées dans divers électrolytes [$SO_4Cu N/10$ avec $SO_4H_2 2N$; $(PO_4)_2Cu_3$ avec $PO_4H_3 3N$]. Aussi bien dans le cas des phénomènes cathodiques qu'anodiques la densité de courant était de $80.10^{-3} A/cm^2$.

Les effets cathodiques obtenus avec différents gaz sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

Conditions d'expériences.			
Gaz.	Électrolyte.	Aspect de l'électrode.	Phénomènes d'oxydation.
Air	SO_4H_2	Stries	Légèrement oxydées
	PO_4H_3		Oxydées (noires)
CO_2	SO_4H_2	Pas de stries	Dépôt non oxydé (rose)
	PO_4H_3	(dépôt uniforme)	
H_2 ou éther	SO_4H_2	Stries	Stries non oxydées (roses)
	PO_4H_3		

Les effets anodiques ont été étudiés sur des électrodes recouvertes d'un dépôt de cuivre électrolytique pur, ce qui a permis de mieux examiner les

phénomènes d'oxydation qui se produisent. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Conditions d'expériences. Gaz.	Électrolyte.	Aspect de l'électrode.	Phénomènes d'oxydation.
Air	SO_4H_2 / PO_4H_3	Stries	Stries oxydées (noires)
CO_2	SO_4H_2 / PO_4H_3	Attaque uniforme	L'électrode s'oxyde (brune)
H_2 ou éther	SO_4H_2 / PO_4H_3	Stries	Stries oxydées (Cu_2O)

Enfin, dans une dernière série d'expériences, nous avons soumis une lame de cuivre (initialement recouverte par électrolyse d'un dépôt de cuivre) au faisceau ultrasonore sans action de courant. Les résultats sont résumés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Conditions d'expériences. Gaz.	Électrolyte.	Aspect de la lame.	Phénomènes d'oxydation.
Air	SO_4H_2 / PO_4H_3	Stries	Stries non oxydées / Stries s'oxydant en prolongeant l'expérience
CO_2	SO_4H_2 / PO_4H_3	Pas de stries	Aucune oxydation
H_2 ou éther	SO_4H_2 / PO_4H_3	Stries	Stries roses non oxydées

Tous ces faits mettent nettement en évidence que la formation de stries est liée à des effets de cavitation; des gaz tels que CO_2 en effet, dont on sait qu'ils suppriment les effets mécaniques et chimiques de la cavitation, rendent impossible la formation de stries sur l'électrode de cuivre, qu'il y ait ou non électrolyse. Sur une cathode les vapeurs d'éther et l'hydrogène qui inhibent les phénomènes d'oxydation sans toucher aux actions mécaniques, donnent lieu à des stries roses non oxydées tandis qu'en présence d'air les stries sont noires ou brunes. Les résultats sont analogues en l'absence d'électrolyse. Par contre, lorsque la lame fonctionne comme anode l'oxydation électrochimique ne pouvant être supprimée, les stries sont noires par formation de Cu_2O et CuO, même en présence d'hydrogène et d'éther.

En reprenant des expériences antérieures sur la surtension anodique ([3]), nous avons pu constater que le déplacement de la courbe de surtension sous l'influence des ultrasons, se produisait, qu'il y ait ou non cavitation, comme on l'a constaté en expérimentant en présence de CO_2.

Ces derniers résultats conduisent à penser que si l'apparition des stries doit

être attribuée à l'influence de la cavitation, le déplacement de la courbe de surtension, sous l'influence des ultrasons est le résultat d'une action mécanique indépendante de la cavitation.

(1) R. O. PRUDHOMME et P. GRABAR, *J. Chim. phys.*, 46, 1949, p. 323; R. O. PRUDHOMME, *Colloque international sur les ultrasons dans les gaz et les liquides* (Acad. Flam. de Belg., Bruxelles, juin 1951).

(2) W. T. YOUG et H. KESTERN, *J. Chem. phys.*, 4, 1936, p. 426; O. LINDSTRÖM, *Act. chem. Scand.*, 6, 1952, p. 1313; A. ROLL et G. SCHRAGG, *Z. Metallkde*, 42, 1951, p. 197.

(3) R. AUDUBERT et J. GUITTON, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1458; J. J. TRILLAT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1147; J. DELVILLE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1461.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la diffusion uranium-zirconium en phase gamma.* Note (*) de MM. **YVES ADDA** et **JEAN PHILIBERT**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié la diffusion U-Zr en phase γ (cubique centrée) entre 950 et 1075° C. Les courbes de diffusion ont été établies au moyen du microanalyseur à sonde électronique Castaing. Nos résultats montrent que les coefficients de diffusion, calculés par la méthode de Matano, l'énergie d'activation et le facteur de fréquence varient avec la concentration.

Dans le cadre d'une étude générale de la diffusion uranium-zirconium, nous nous sommes attachés en premier lieu à la détermination des coefficients de diffusion dans le domaine de températures où l'uranium γ (cubique centré) forme une solution solide continue avec le zirconium β. Nous avons préparé les couples de diffusion par soudure à 600° C, sous forte pression, durant 2 h, de plaquettes d'uranium (1) et de zirconium obtenu par le procédé Kroll, polies électrolytiquement. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite chauffés sous vide (10^{-5} mm Hg) à des températures comprises entre 950 et 1075° C. Les couples sont ensuite trempés, puis sectionnés perpendiculairement au front de diffusion et polis pour permettre l'observation métallographique.

Les concentrations en U et Zr sont mesurées en fonction de la distance à l'interface d'origine, repéré par quelques particules d'oxyde, à l'aide du microanalyseur à sonde électronique R. Castaing (2), qui permet une analyse élémentaire ponctuelle (diamètre de la région analysée 2 μ); nous avons opéré avec les raies $K\alpha_1$ du zirconium et $L\alpha_1$ de l'uranium.

Les courbes concentration-distance ont été établies à 950, 1000, 1040 et 1075° C; elles sont toujours bien reproductibles d'un échantillon à l'autre pour des traitements identiques. L'erreur sur les concentrations ne dépasse jamais 2 %. Grâce à la méthode employée, l'erreur sur la mesure des distances est négligeable. A titre d'exemple, la figure 1 présente les courbes de diffusion obtenues après un traitement de 48 h à 1000° C.

A partir de ces courbes, nous avons calculé par la méthode de C. Matano [3] le coefficient de diffusion D en fonction de la concentration atomique c du Zr,

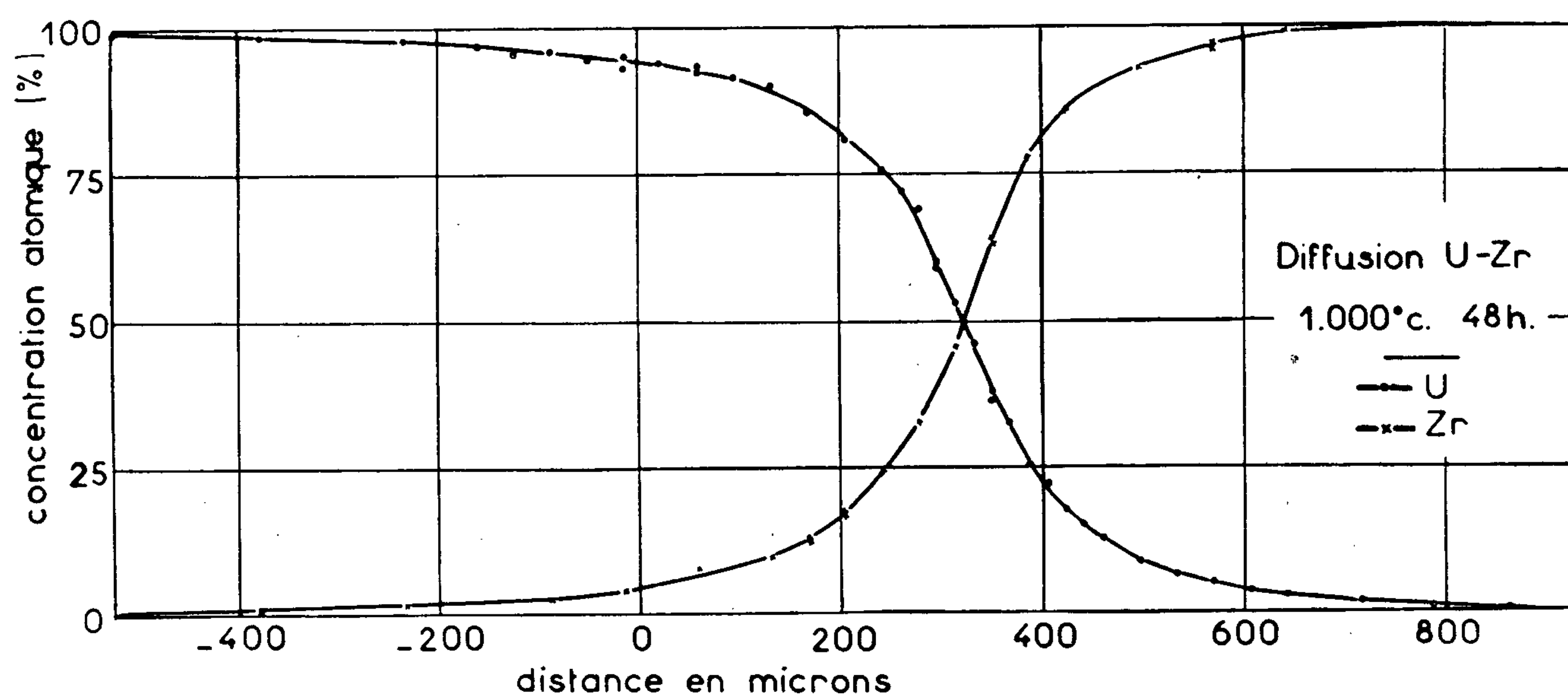


Fig. 1.

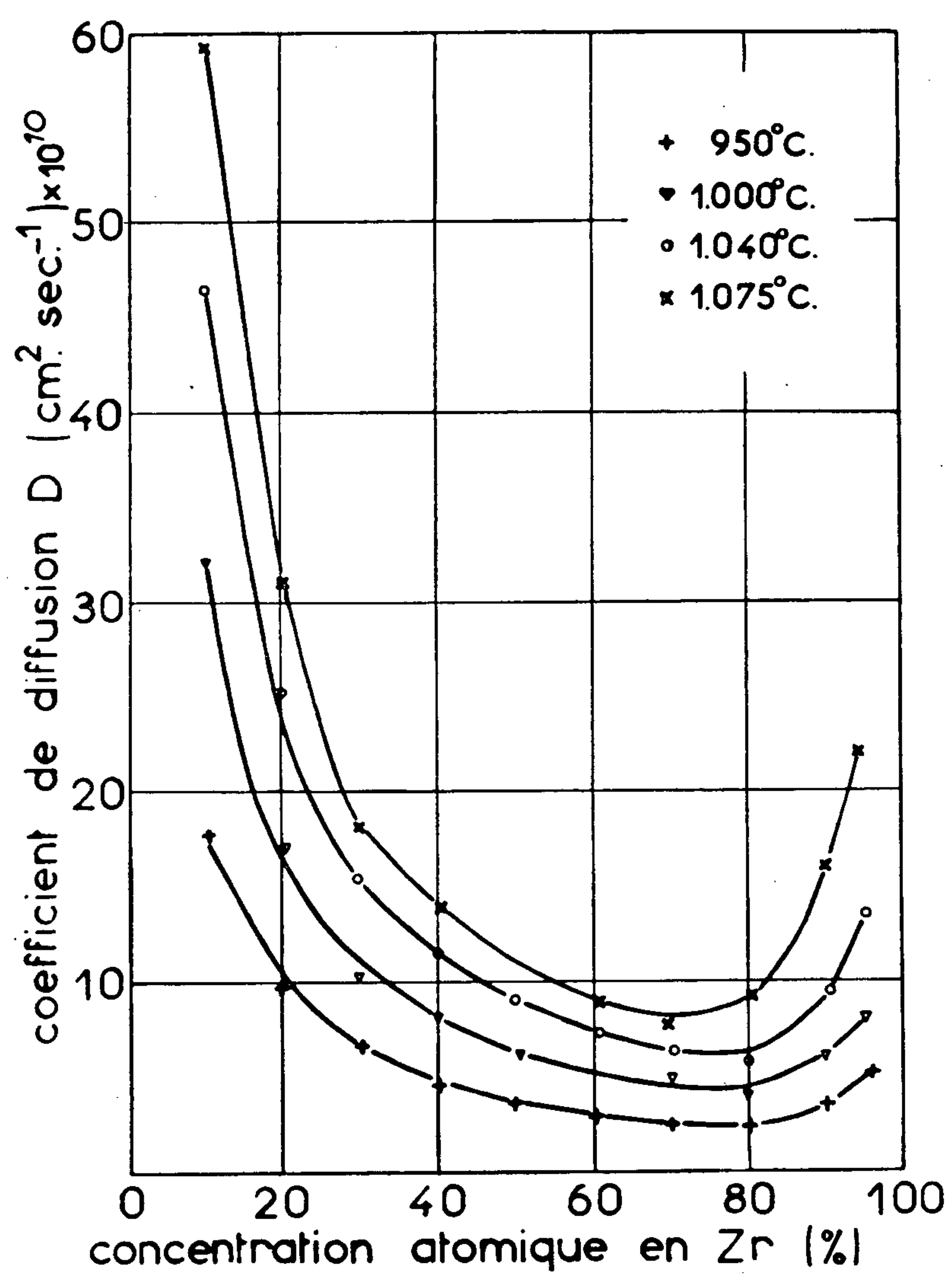


Fig. 2.

aux quatre températures étudiées (*fig.* 2). D varie fortement avec la concentration : à 1 000°, par exemple, il varie de $3,2.10^{-9}$ cm^2.s^{-1} pour $c = 10$ %

à $8.10^{-10}\,cm^2.s^{-1}$ pour $c = 95$ %, en passant par un minimum égal à $4,3.10^{-10}\,cm^2.s^{-1}$ pour $c = 80$ %.

Pour chaque concentration, nous avons tracé les courbes log D en fonction de 1/T, puis calculé les énergies d'activation Q et les facteurs de fréquence D_0

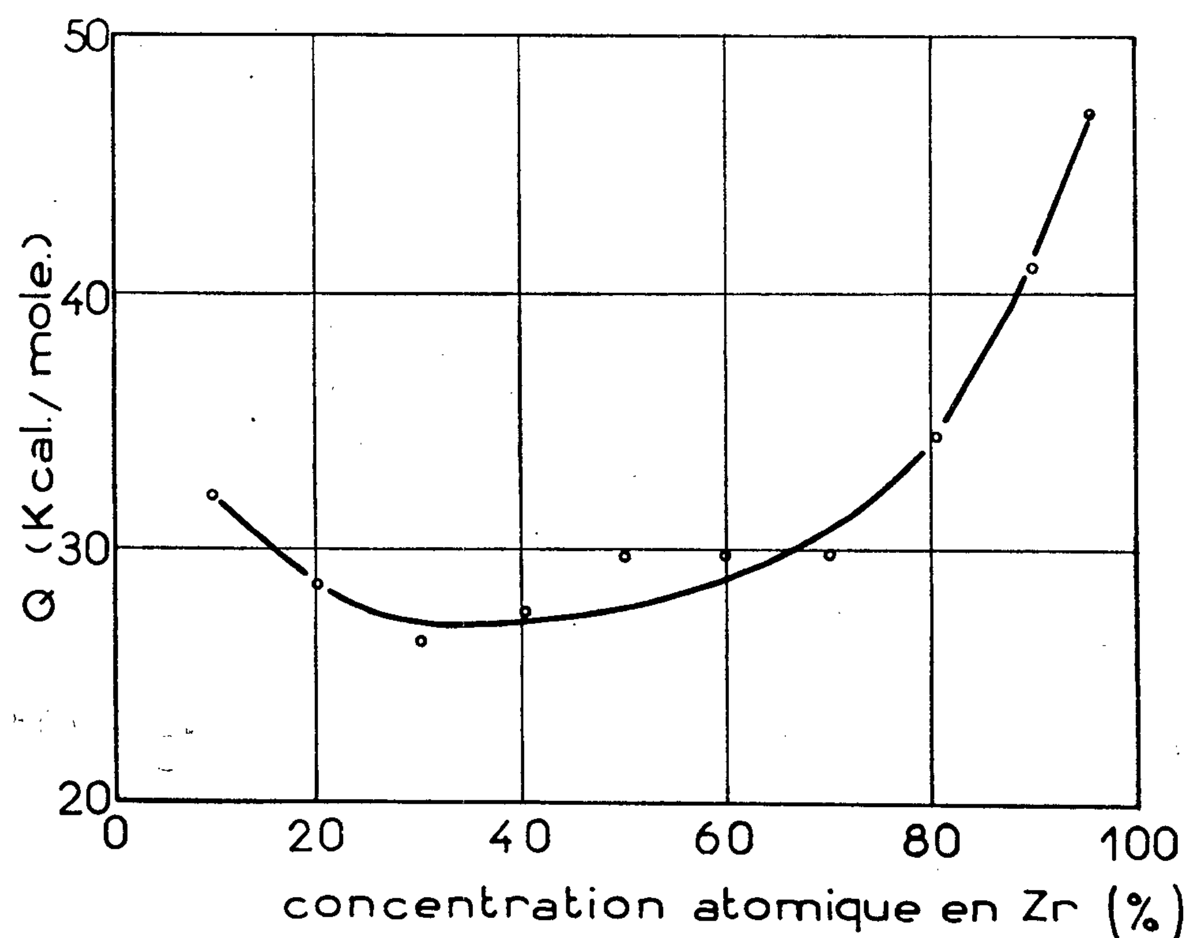


Fig. 3.

correspondants. Les valeurs de Q et de D_0 en fonction de la concentration atomique c en Zr sont groupées dans la figure 3 et le tableau suivant. On remarque qu'elles passent par un minimum au voisinage de 30 % atomique en zirconium.

Concentration atomique en Zr (%).	Q (kcal/mole).	D_0 ($cm^2.s^{-1}$).	Concentration atomique en Zr (%).	Q (kcal/mole).	D_0 ($cm^2.s^{-1}$).
10	32	$9,5.10^{-4}$	60	29,7	$6,3.10^{-5}$
20	28,6	1,3 »	70	29,7	5,5 »
30	26,3	$3,5.10^{-5}$	80	34,3	$3,2.10^{-4}$
40	27,4	4 »	90	41	$7,8.10^{-3}$
50	29,7	8 »	95	47	$8,7.10^{-2}$

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) Cet uranium a été préparé au Commissariat à l'Énergie atomique.

(2) *Thèse*, 1951, Publication O. N. E. R. A., n° 55.

(3) *Jap. J. Phys.*, 8, 1933, p. 109.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage de deux acides diastéréoisomères de la série* allénolique *aux acides* bis-déhydrodoisynoliques. Note de M. **Robert Gay**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'oxydation des deux esters diastéréoisomères (IV *a*) et (IV *b*) donne les deux acides-esters (V *a*) et (V *b*) qui cyclisés fournissent les céto-esters (VI *a*) et (VI *b*) ; ces derniers par élimination de leur fonction cétone, conduisent respectivement aux acides *iso* et *normal* bisdéhydrodoisynoliques (VIII) et (VII).

Les acides *allénoliques* du type (I) [$R_1 = C_2H_5$, C_3H_7 ou C_3H_5 (allyl), $R_2 = C_2H_5$ ou C_3H_7] existent sous forme de deux racémiques distincts dont la synthèse a été décrite précédemment (1), (2).

J'ai indiqué avec A. Horeau et R. Courrier que, pour chacun des couples de diastéréoisomères l'activité physiologique œstrogène la plus forte est présentée par l'acide dont l'ester est le plus facilement élué, lors de la séparation chromatographique sur colonne d'alumine (3).

Cette particularité se retrouve dans la série *bis-déhydrodoisynolique* de structure phénanthrénique : l'ester de l'acide bis-déhydrodoisynolique *normal* de K. Miescher (4) physiologiquement actif est élué plus facilement que son isomère dans la série *iso* (VIII) (2), (3).

L'allylation du méthyl-2 (méthoxy-6 naphtyl-2)-3 pentanoate de méthyle (II), par l'intermédiaire du dérivé sodé (III), nous a donc fourni les deux méthyl-2 allyl-2 (méthoxy-6 naphtyl-2)-3 pentanoates de méthyle isomères (IV*a*) F 62-63°, le moins retenu sur la colonne d'alumine (environ 20 % de l'éluat) et (IV*b*) F 72-73°, le plus retenu sur la colonne d'alumine (environ 80 % de l'éluat).

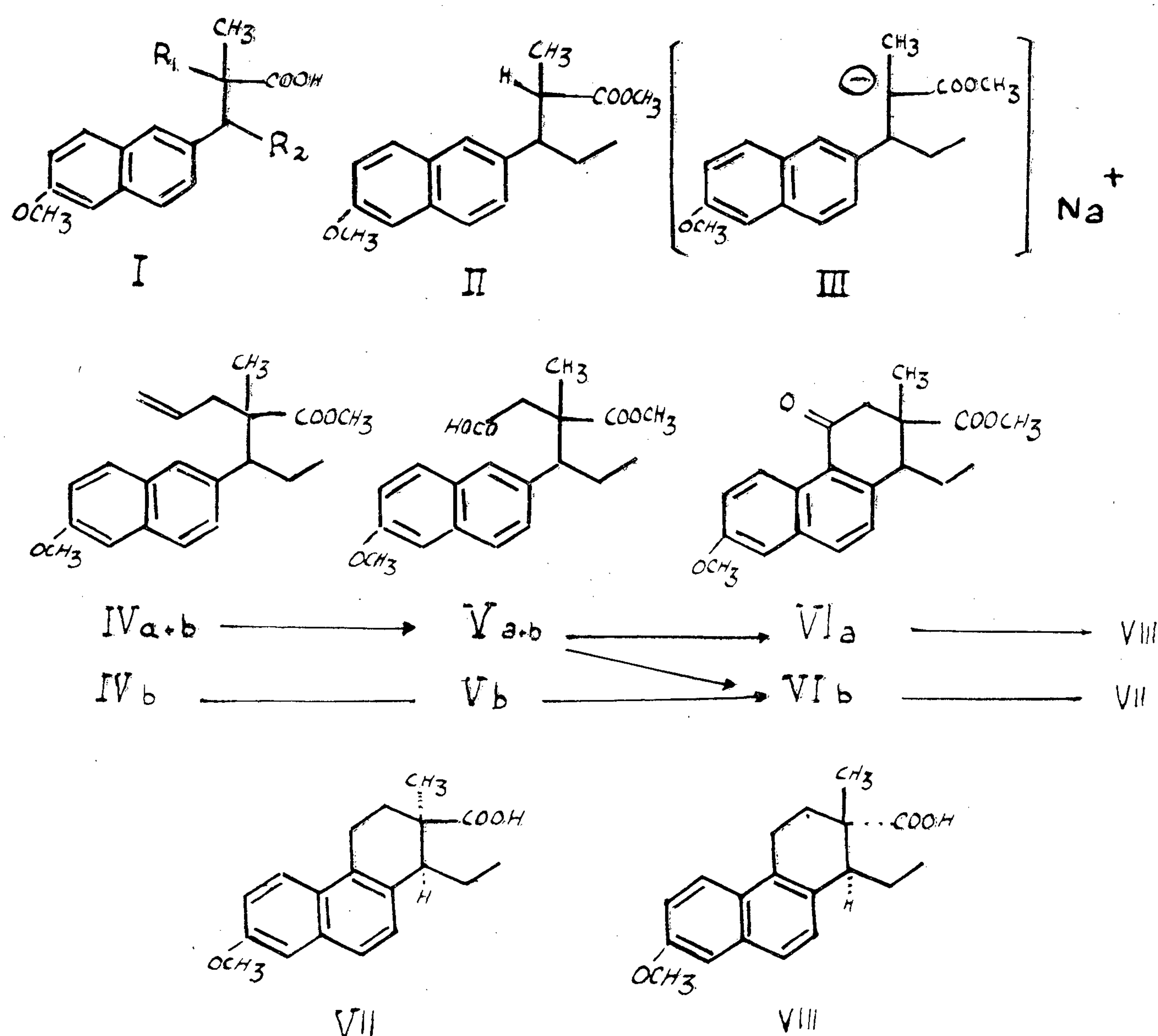
L'oxydation à froid par le permanganate de potassium de chacun de ces esters éthyléniques, en solution dans l'acétone aqueux, conduit aux deux acides esters diastéréoisomères ; les acides méthyl-3 carbométhoxy-3 (méthoxy-6 naphtyl-2)-4 hexanoïques, *isomère* (V*b*) F 155-156° ($C_{20}H_{24}O_5$, calculé %, C 69,75 ; H 7,02 ; trouvé %, C 69,69 ; H 7,03).

L'*isomère* (V*a*) a été préparé par oxydation d'un mélange des deux isomères (IV) enrichi en isomère (IV*a*) et n'a pas été isolé à l'état de pureté.

La cyclisation du chlorure de l'acide (V*b*) suivant le mode opératoire employé par Johnson et al. dans un cas voisin (5) conduit au céto-ester (éthyl-1 méthyl-2 carbométhoxy-2) céto-4 méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (VI*b*), F 105-108°. ($C_{20}H_{22}O_4$, calculé %, C 73,60 ; H 6,79 ; trouvé %, C 73,86 ; H 6,72). Le céto-acide (VI*b*) correspondant est obtenu par saponification : F 192-193°. ($C_{19}H_{20}O_4$, calculé %, C 73,06 ; H 6,45 ; trouvé %, C 72,92 ; H 6,65).

La cyclisation de l'*isomère* (V*a*) impur fournit, après séparation chromato-

graphique sur colonne d'alumine, outre le céto-ester (VI*b*) précédent, l'*isomère* (VI*a*) F 141-142°. ($C_{20}H_{22}O_4$, calculé %, C 73,60; H 6,79; trouvé %, C 73,38; H 6,89).



Le remplacement de l'atome d'oxygène de la fonction cétone par deux atomes d'hydrogène, selon la méthode de Kishner-Wolff transformée par Huang Minlon (6) ou selon la méthode de Zelinsky modifiée (5) conduit à partir du céto-ester (VI*a*) à l'acide bis-déhydrodoisynolique *iso* (VIII), F de l'ester méthylique 115-116°, et à partir de l'isomère (VI*b*), à l'acide bis-déhydrodoisynolique *normal* (VII) : F de l'acide 228-230°; F de l'ester méthylique 76-78°.

Ainsi se trouve réalisé le passage de la série *allénolique* à la série *bis-déhydrodoisynolique*.

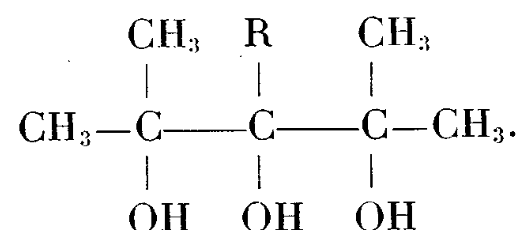
Fait remarquable : le produit physiologiquement inactif de la série allénolique (IV*b*) conduit à l'acide bis-déhydrodoisynolique *normal* actif, alors que réciproquement le produit le plus actif de la série allénolique (IV*a*) conduit à l'acide bis-déhydrodoisynolique *iso* inactif.

Par ailleurs, la structure des deux acides bis-déhydrodoisynoliques est connue : on sait en effet, que dans l'acide *normal* (VII), les groupements acide et éthyle sont en cis l'un par rapport à l'autre, alors qu'ils sont en trans dans l'acide *iso* (VIII). Par conséquent, on peut en déduire les configurations des diastéréoisomères (IV*a*) et (IV*b*) dont ils sont issus expérimentalement et conclure qu'un raisonnement analogue à celui qui conduit à la règle de Cram (⁷) ne peut pas s'appliquer dans le cas de l'alcoylation de l'ion (III). Nous reviendrons ultérieurement sur ces particularités.

(1) R. Courrier, A. Horeau, J. Jacques et R. Gay, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2476.
(2) R. Gay et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 995.
(3) A. Horeau, R. Gay et R. Courrier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 429.
(4) J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1512.
(5) D. L. Turner, B. K. Bhattacharyya, R. P. Graber et W. S. Johnson, *Amer. Soc.*, 72, 1950, p. 5656.
(6) *Organic Reactions*, 4, 1948, p. 385 et Huang-Minlon, *Amer. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.
(7) D. J. Cram et F. A. Abd Elhafez, *Amer. Soc.*, 74, 1952, p. 5828.

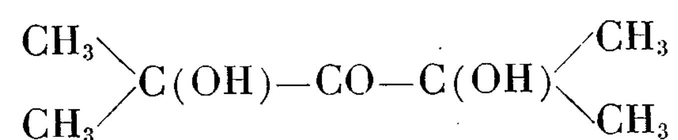
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des glycérols pentasubstitués*. Note de Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des dérivés organomagnésiens, en excès, sur la diméthyl-2.4 dihydroxy-2.4 pentanone-3, permet d'obtenir les alcoyl- ou aryl-tétraméthylglycérols



Les glycérols pentasubstitués sont des composés d'accès assez difficile et, pour cette raison, peu connus.

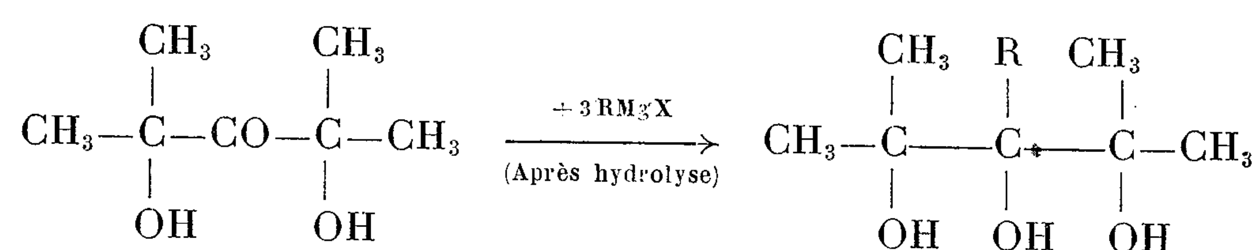
Nous en avons préparé une série, par l'action des dérivés organomagnésiens, en excès, sur la diméthyl-2.4 dihydroxy-2.4 pentanone-3



cette cétone-glycol pouvant, elle-même, s'obtenir soit par hydrolyse de son oxime (1), soit par hydrolyse de la dibromodiisopropylcétone (2).

Trois molécules de dérivé organomagnésien sont nécessaires dans cette

réaction, en raison de la présence des deux groupements OH :



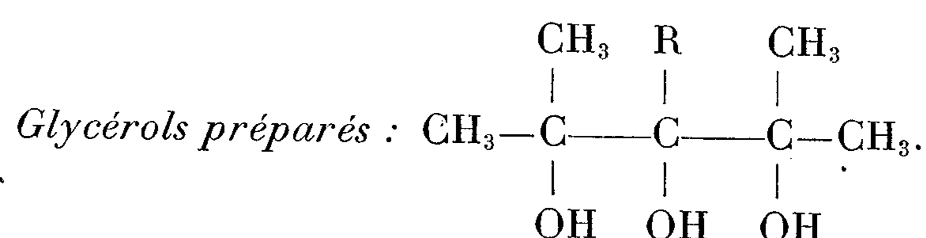
Pratiquement, nous avons employé 4 mol de dérivé organomagnésien, en milieu éthéré, pour 1 mol de cétone glycol. Après un chauffage de 1 h, le complexe magnésien est décomposé par l'acide acétique dilué.

Le polyalcool s'extrait facilement à l'éther, sauf pour le premier terme, qui nécessite de l'éther chaud, ou un épuisement continu.

Les glycérols pentasubstitués obtenus sont tous des solides, mais comme le glycérol, ils restent très facilement en surfusion, même lorsque leur point de fusion est de l'ordre de 100°.

Pour les obtenir cristallisés il faut, d'abord, les sécher avec soin, par exemple en les reprenant plusieurs fois par l'éther anhydre, et en les traitant à nouveau par le sulfate de sodium desséché. Pour obtenir les premiers germes cristallins il faut ensuite, généralement, un refroidissement très énergique vers — 50°. Les recristallisations ultérieures se font dans de l'éther de pétrole, après amorçage. Plusieurs cristallisations sont souvent nécessaires pour obtenir des résultats analytiques corrects. Ces derniers sont toutefois meilleurs que lorsqu'on tente des purifications par distillations, même sous vide assez poussé.

Ces difficultés expliquent, sans doute, que pour certains produits obtenus, par nous, cristallisés, J. Kapron et J. Wiemann, aient obtenu des liquides ([3]). Ces auteurs ont, en effet, obtenu divers glycérols pentasubstitués, en petite quantité, à côté d'autres produits, dans la réduction de mélanges de cétones et d'esters.



Radical R.	Point de fusion (°C).	Rendement.	Radical R.	Point de fusion (°C).	Rendement.
CH_3	116-117	55	C_4H_9	51	40
C_2H_5	79- 80	50	C_5H_{11} (iso)....	49	35
$C_3H_7(n)$	61	40	C_6H_5	95	20
C_3H_7 (iso).....	108	30	p-CH_3—C_6H_4...	70	20

([1]) P. Fréon et E. Basch, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1138.

([2]) Faworski et Umnova, *J. Russ. Phys. Chem.*, **44**, 1912, p. 1380.

([3]) J. Kapron et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1945, p. 945-948; J. Kapron, *Ann. Chim.*, (12), 3, 1948, p. 117-144.

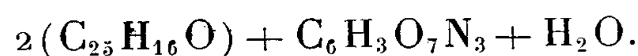
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un dérivé coloré du triphénéthynylcarbinol* (II). Note de M. **Michel Siemiatycki**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le produit bleu résultant de l'hydratation sulfurique du triphénéthynylcarbinol renferme, entre autres, un sulfate de pyrylium dont le cation porte en outre une fonction cétonique conjuguée, et une autre vraisemblablement pyrannique, ce qui apparenterait cet ion à celui des pyrylocyanines.

En étudiant de plus près l'hydratation sulfurique du triphénéthynylcarbinol $(C_6H_5-C\equiv C)_3COH$ nous avons constaté que le produit bleu déjà signalé [1], [2] est en réalité un mélange complexe de sulfates de pyrylium, de stabilités différentes, assez difficile à analyser. Par ailleurs, nous avons nettement amélioré le rendement de la préparation de ce mélange qui avoisine actuellement 30 % au lieu de 10 % précédemment. Épuisé au chloroforme il lui abandonne environ 50 % de son poids. Le résidu recristallisé dans le dichloréthane forme des aiguilles à reflets métalliques dont l'aspect rappelle celui de l'indigo. Ces aiguilles se ramollissent à partir de 170° pour fondre à 230°. Le spectre de leur solution acétonique présente des maxima d'absorption l'un à environ 392 mμ, l'autre à environ 600 mμ.

L'analyse du produit bien desséché lui assigne la formule $C_{50}H_{38}O_8S$, soit $2(C_{25}H_{16}O)+H_2SO_4+2H_2O$. Le spectre d'absorption infrarouge (en suspension dans l'huile de vaseline) présente entre autres une bande d'absorption à 1 650 cm^{-1} et une autre à 1 605 cm^{-1}.

En suspension dans l'alcool les aiguilles réagissent sur l'acide picrique; il se forme un picrate formé d'aiguilles violacées fondant à 144°, qui en solution acétonique présente deux bandes d'absorption l'une à 385 mμ environ, l'autre à 600 mμ environ. La formule brute est $C_{56}H_{37}O_{10}N_3$ soit


$$2(C_{25}H_{16}O)+C_6H_3O_7N_3+H_2O.$$

Il est donc vraisemblable que le sulfate renferme une molécule d'eau de cristallisation, très difficile à éliminer et qui ne subsiste pas dans le picrate.

Traité, en suspension dans l'alcool, par une solution sulfurique de 2.4-dinitrophénylhydrazine, le sulfate conduit à une 2.4-dinitrophénylhydrazone, plus soluble que lui-même et que nous avons pu isoler sous forme de perchlorate, recristallisé dans l'acide acétique (cristaux bleu violacé à reflets métalliques) fondant au tube capillaire à 202°.

Le sulfate traité en suspension par la potasse alcoolique laisse un insoluble formé de sulfate de potassium et d'un produit organique. Ce dernier, retraité au benzène est reprécipité par l'éther de pétrole. On obtient ainsi des cristaux rouge brique fondant au tube capillaire à 165°. Leur solution acétonique présente un maximum d'absorption à environ 448 mμ. Leur analyse conduit à la

formule $C_{25}H_{18}O_2$, mais la masse moléculaire, déterminée par cryoscopie dans le benzène montre qu'il faut doubler cette formule et prendre $C_{50}H_{36}O_4$, soit $2(C_{25}H_{16}O) + 2H_2O$.

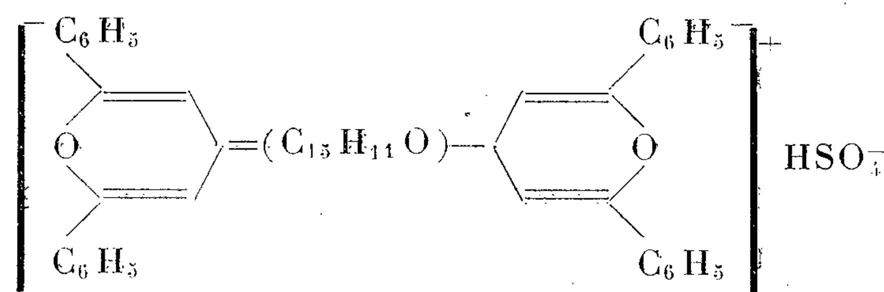
Le fait qu'en libérant la base de son sel on ajoute un hydroxyle à la partie organique de la molécule est caractéristique des sels de pyrylium.

Traitée par l'acide sulfurique, la base reprend sa coloration bleue et l'on peut facilement régénérer le picrate.

La base fournit très difficilement une dinitrophénylhydrazone fondant à 186-190°; la difficulté de cette réaction s'explique par l'impossibilité d'opérer en milieu acide.

Ces résultats nous permettent quelques conclusions en ce qui concerne la structure des produits rencontrés. La matière colorée bleue résulte du doublement du carbinol de départ, avec addition d'une molécule d'eau et d'un anion d'acide fort; l'autre molécule d'eau, moins solidement attachée est probablement de l'eau d'hydratation de l'ion HSO_4^-.

Des trois atomes d'oxygène organiques de la molécule, l'un appartient à une fonction salifiable, presque certainement un groupe diphényl-2.6 pyrylium; un autre appartient à une fonction cétonique conjuguée. Le rôle du troisième oxygène est moins évident; il existe toutefois une bonne probabilité de lui attribuer une contribution à la formation d'un cycle diphényl-2.6 pyrannique, ce qui ferait de notre produit un dérivé de la série des pyrylocyanines ([3]) que nous représenterons d'après la notation de Riester et Wizinger où le point représente une polarité positive :



Une prochaine publication établira la structure du groupe $C_{15}H_{11}O$.

([1]) C. Prévost, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1080.
([2]) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 359.
([3]) O. Riester, *Diss. Bonn.*, 1937.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode permettant l'étude, par diffraction de rayons X, de la formation et de la structure de couches superficielles.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Trillat**, transmise par M. Maurice de Broglie.

On décrit un nouveau spectrographe à rayons X dérivant du spectrographe à goutte tangente ou à cylindre tangent. Cet appareil permet l'étude de couches superficielles formées sur verre ou sur métal dans des conditions très variées; il est particulièrement adapté à l'étude de la cinétique de la formation des savons.

Nous avons indiqué autrefois ([1]) le principe d'une méthode de spectrographie X permettant l'étude de la structure de couches superficielles constituées essentiellement de molécules organiques orientées au contact de l'air ou de divers supports (verre-métaux). Cette méthode, dérivée de celle du mica courbé de M. de Broglie, et appelée *méthode de la goutte tangente*, utilise la courbure de la surface à étudier pour l'obtention, sans aucun mouvement de la préparation, des angles de Bragg correspondant aux réflexions sélectives. De nombreuses applications en ont été tirées pour l'étude des phénomènes d'orientation de longues molécules organiques, pour l'étude de la structure des acides gras ou des savons métalliques, ainsi que des phénomènes de cristallisation ([2]).

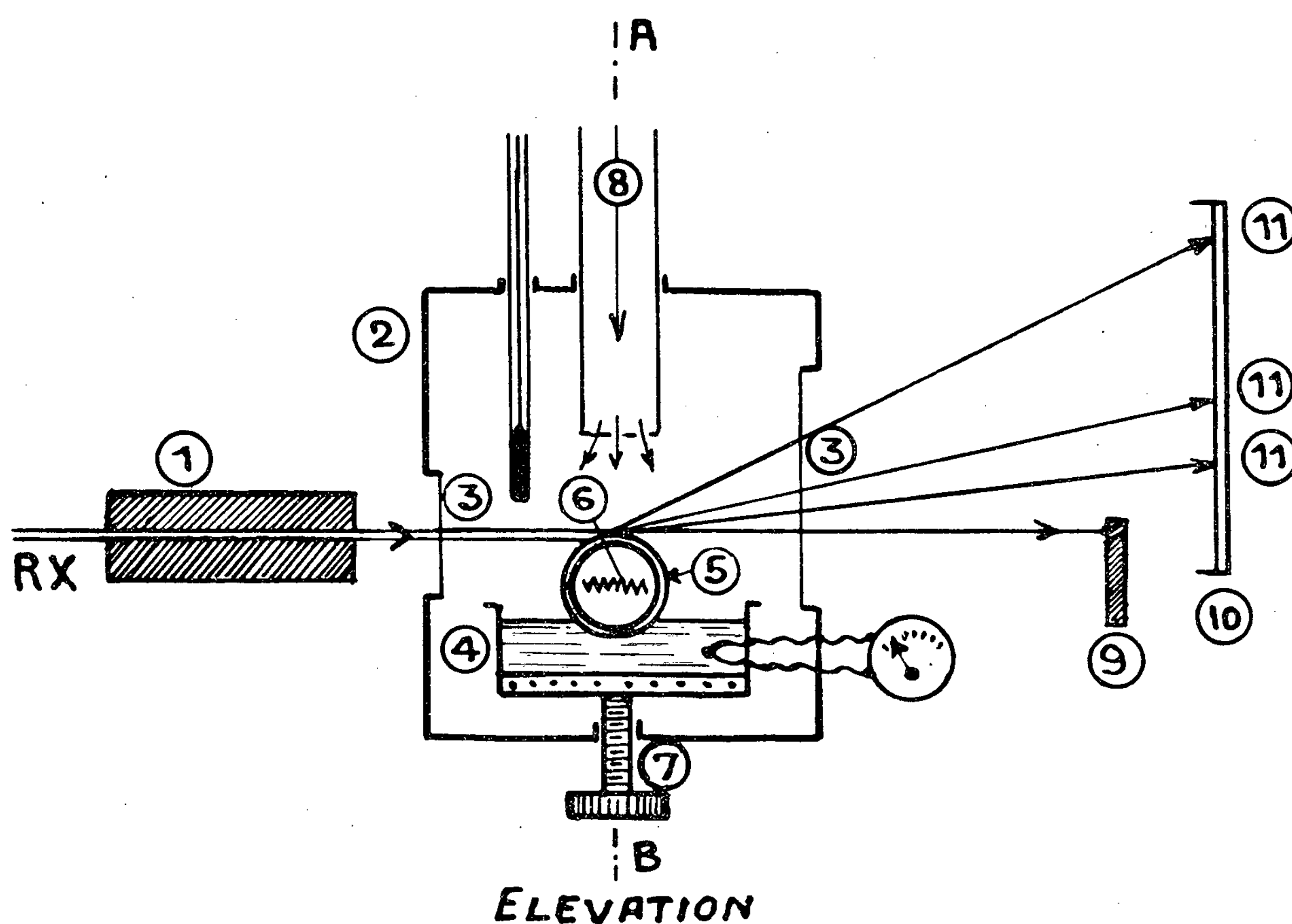
Nous avons utilisé ce principe pour réaliser un spectrographe permettant de suivre, dans des conditions très variées, la formation et la structure de couches superficielles formées par exemple sur du verre ou encore provenant de l'attaque d'un métal par diverses substances. Dans ce but, on utilise comme support un cylindre en verre ou en un métal déterminé (*fig.*).

Ce cylindre (5), d'axe horizontal, est animé d'un mouvement de rotation régulier; sa partie inférieure baigne dans une petite cuve (4) contenant la substance à étudier, amenée à l'état liquide et à la température désirée par un dispositif de chauffage. Par rotation du cylindre dans le bain, on provoque la formation d'une couche mince et continue de cette substance; la structure de cette couche est examinée en envoyant à la partie supérieure du cylindre un faisceau de rayons X délimité par une fente horizontale (1), parallèle à la génératrice supérieure du cylindre; la largeur de cette fente est choisie de façon à ce que le faisceau rencontre le cylindre sous un domaine angulaire allant de 0° jusqu'à 20° environ, ce qui est possible par un réglage approprié en hauteur de la position du cylindre.

Le récipient contenant la substance à étudier est également réglable en hauteur afin que le cylindre, après avoir été enduit de ce produit, puisse être séparé du bain. Le cylindre comporte lui-même un dispositif de chauffage (5); sa surface supérieure peut être refroidie par un courant d'air (8). Des frotteurs (non représentés sur la figure) permettent de lisser la couche formée (cas des corps gras); enfin, l'ensemble du dispositif est enfermé dans une boîte thermostatique (2) munie de fenêtres transparentes aux rayons X (3). L'enregistrement des rayons X diffractés se fait sur un film protégé par un papier noir (10); par déplacement de ce film, un grand nombre de diagrammes peut être pris en faisant varier les conditions expérimentales et notamment la température. Les temps de pose sont extrêmement courts, et de l'ordre de 5 à 10 mn.

Le cylindre utilisé peut être en verre si l'on cherche uniquement à

étudier les modifications de structure du dépôt, en fonction de la température; il est en métal si l'on veut étudier l'action d'un acide gras ou d'un réactif quelconque.



(1) Collimateur. — (2) Enceinte thermostatique avec thermomètre. — (3) Fenêtres transparentes (cellophane). — (4) Cuve contenant la substance à étudier avec sa résistance chauffante et couple thermoélectrique. Cette cuve peut être remplacée par un bac d'électrolyse. — (5) Cylindre tournant en verre ou métal, réglable en hauteur et revêtu de la couche d'attaque ou du dépôt. — (6) Résistance intérieure chauffant le cylindre (température mesurée par un couple non représenté). — (7) Vis de réglage de la cuve. — (8) Tube d'arrivée d'air ou de gaz. — (9) Cache en plomb pour arrêter le faisceau direct de rayons X. — (10) Film photographique. — (11) Raies de diffraction.

Cet appareil, particulièrement adapté à l'étude des couches stratifiées (acides et alcools gras, savons, paraffines), présente un grand domaine d'applications dont voici quelques exemples :

1° Modification de la structure des couches superficielles en fonction de la température;

2° Action des acides gras sur les métaux. Cinétique de la formation des savons et détermination de la longueur et de l'orientation de leurs molécules.

3° Action de réactifs organiques ou minéraux, fondus ou en solution;

4° Processus d'oxydation de métaux et alliages en fonction de la température et de l'état de surface;

5° Formation et structure des dépôts électrolytiques (en remplaçant la cuve par un petit bac d'électrolyse) au fur et à mesure de leur formation;

6° Étude des amalgames.

Enfin, la petitesse des temps de pose permet d'envisager un enregistrement continu des diagrammes par déroulement du film photographique, suivant une technique voisine de celle que nous avons décrite pour la diffraction électronique (3).

Nous publierons prochainement les résultats relatifs à certaines de ces applications.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) J.-J. TRILLAT, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 168; 188, 1929, p. 555, *J. Phys. Rad.*, 10, nº 1, 1929, p. 32-43.

(2) J.-J. TRILLAT et A. NOWAKOWSKI, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 203; *Ann. Phys.*, 10, 15 avril 1931.

(3) J.-J. TRILLAT et N. TAKAHASHI, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 790; *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 15.

GÉOLOGIE. — *Sur les relations du Cambrien et du granite de Vire (Normandie).* Note de M. **LOUIS CHAURIS**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les grès cambriens, exempts de tout métamorphisme de contact, sont transgressifs sur le granite arénisé; le granite de Vire est donc antérieur au Cambrien et ne peut plus être considéré comme d'âge hercynien.

Le granite de Vire, encaissé au milieu des schistes briovériens modifiés par métamorphisme de contact sur plusieurs centaines de mètres (schistes tachetés), est en rapport avec le Cambrien au sud de Villedieu-les-Poëles.

Deux points de vues différents ont été émis sur les relations du granite et du Cambrien. Pour A. de Lapparent (1), le granite est antérieur au « Poudingue pourpré » (Cambrien). Par contre, pour A. Bigot (2), le « Cambrien est fortement modifié par le granite, dont les divers éléments ont été injectés dans les grès »; le granite de Vire, considéré comme post-cambrien, fut alors rattaché à la phase hercynienne, comme de nombreux granites bretons, opinion qui devait prévaloir.

Devant ces divergences, nous avons examiné récemment le contact du granite de Vire et du Cambrien, bien visible au Sud-Est de Villedieu, sur une longueur de 3 km.

A 200 m au Sud du passage à niveau de la route de Villedieu à Brécey, le front de taille d'une carrière montre le granite altéré surmonté d'une arène brun-rougeâtre. Au-dessus, le Cambrien presque horizontal débute par quelques centimètres d'une roche argileuse tendre, avec grains de quartz épars, passant à un grès feldspathique friable avec fragments de phtanites. Puis alternent des grès fins ou grossiers, très feldspathiques, et des graviers à peine consolidés, à petits galets de quartz et de phtanites. Localement, le grès repose directement sur le granite.

De l'autre côté de la route, le contact se poursuit sur plusieurs dizaines de mètres, dans des carrières abandonnées. Des faits identiques peuvent y être observés. On note, de plus, dans une première carrière, un lit continu d'argile blanche, interstratifié au milieu de grès argileux tendres, avec zones feldspathiques plus dures. Plus à l'est, on observe, au-dessus du granite dont les feldspaths altérés se détachent en blanc sur un fond rouge, la même roche argileuse tendre, à grains de quartz disséminés, de la base du Cambrien; puis vient un banc d'aspect identique au granite sous-jacent, mais lité : c'est une arkose typique. Elle est surmontée par un grès rouge, fin, à petits galets de quartz.

Aucun métamorphisme de contact n'a pu être décelé dans le Cambrien. L'examen en plaques minces du grès, prélevé immédiatement au-dessus du granite, montre une roche anisométrique, à grains de quartz de taille variable, avec petits galets de micro-grès et de grès phylliteux, rare muscovite et nombreux orthoclases altérés, roulés, manifestement détritiques : c'est un grès feldspathique, non un grès feldspathisé. On y remarque une silicification (corrosion des feldspaths par le quartz), due sans doute à des circulations d'eaux à la base du Cambrien. Une analyse thermique et un diagramme de rayons X, effectués au Muséum par Mlle S. Caillère sur l'argile blanche, ont décelé, outre le quartz, illite et kaolinite; dans le cas d'un métamorphisme de contact, ces derniers minéraux n'auraient pas subsisté.

Aucun filonnet de granite ne passe dans les grès; partout le contact est franc, rectiligne. Les relations des deux roches ne sont en rien comparables au contact métamorphique des grès du massif de Guéméné (Morbihan), par exemple, étudié par Ch. Barrois ([3]), et où la roche éruptive « englobe beaucoup de fragments de grès... traversés de nombreux filonnets ».

Si le granite s'était mis en place après le Cambrien, il serait tout à fait surprenant que celui-ci ne présente aucune trace de métamorphisme, alors que les schistes briovériens sont modifiés sur une large auréole et traversés par des filonnets granitiques. Il s'agit donc, ici, d'une transgression sur un granite préalablement arénisé par l'altération continentale et alimentant l'apport massif de feldspaths et de quartz du Cambrien. La roche argileuse de la base de cet étage évoque un lessivage des parties phylliteuses du granite décomposé et leur dépôt dans des cuvettes au au début de la sédimentation.

Conclusion. — De ces observations, il résulte que le granite de Vire est monté dans les schistes briovériens avant la transgression cambrienne. Il en est donc ici comme pour le granite d'Athis, longtemps considéré comme postérieur au Cambrien, mais dont M. J. Graindor ([4]) a démontré récemment l'âge anté-paléozoïque par la découverte d'un contact analogue, non métamorphique, avec le « poudingue pourpré » cambrien.

L'érosion de ces massifs granitiques explique alors le caractère essentiellement détritique et fréquemment feldspathique du Cambrien de cette région.

(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (3), 6, 1877, p. 143.
(2) *Thèse Sciences*, 1890 et *Bull. Soc. Linn. Norm.*, (9), 2, 1941-1942, p. 35.
(3) *Ann. Soc. Géol Nord*, 11, 1883-1884, p. 103.
(4) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 504.

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur le Miocène de Vence (Alpes-Maritimes).* Note de M. **Léonard Ginsburg** et Mlle **Denise Mongin**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Présence de « la mollasse de Cucuron » à Vence et son attribution à l'Helvétien supérieur.

La série miocène de Vence (A.-M.) est connue depuis longtemps. On y a jusqu'alors distingué : une mollasse burdigalienne, des marnes sableuses helvétiennes et un cailloutis à gros éléments d'âge pontien.

Le Burdigalien y est représenté par un grès à ciment peu calcaire, à grains bien calibrés. Sa faune, signalée depuis H. Tournouër (1), comprend des espèces caractéristiques : *Chlamys rotundata* Lk., *Scutella subrotundæformis* Schl. et *Clypeaster latirostris* Ag., trouvés en abondance, ainsi que d'autres formes plus rares de mollusques et oursins. L'un de nous (L. G.) y a récolté, en outre, des fossiles non encore signalés : *Chlamys (Hinnites) brussoni* de Ser., *Chlamys northamptoni* Mich. var. *oblita* Mich., *Chlamys multistriata* Pol. var. *substriata* Hoernes, *Flabellipecten fraterculus* Sow., *Pycnodonta squarrosa* de Ser., *Gryphæa gryphoïdes* Schl. var. *crassissima* Lk., *Lithophaga lithophaga* Lk., espèces connues dans le Burdigalien de Basse-Provence.

Les marnes helvétiennes, assimilées à celles du Schlier, contiennent une faune de petits mollusques et polypiers isolés étudiée par A. F. de Lapparent (2).

Au-dessus de ces marnes, à Notre-Dame-des-Fleurs, près de Vence, se trouve un calcaire grossier blanc formant falaise, de 20 m d'épaisseur, riche en débris de Lithothamniées et d'Échinides. Guébhard (3) y a jadis indiqué des fossiles que Depéret a rapportés au Burdigalien : *Pecten restitutensis* Font. et *Ostrea boblayei* Desh.; nous ne les avons pas retrouvés. Ghébhard explique cette superposition anormale du Burdigalien sur l'Helvétien par des renversements tectoniques. Tous les fossiles récoltés là par Guébhard dans la suite ont été considérés comme provenant du « Burdigalien de Vence ». Tel a été le cas de *Clypeaster ventiensis* étudié

par Lambert (1906) et sans doute de *Chlamys nodosiformis* de Ser. étudié par J. Roger (1939).

En fait, de récents levers de cartes au 1/20 000ᵉ (L. G.) ont montré que cette barre rocheuse est stratigraphiquement en place sur les marnes du Schlier, et qu'on ne saurait la confondre avec le Burdigalien, dont elle se distingue tant par sa faune que par sa lithologie. Les fossiles récoltés sont : *Chlamys latisima* Broc. var. *nodosiformis* de Ser., *Clypeaster latirostris* Ag. var. *ventiensis* Lamb., *Echinolampas pignatarii* Air., *Clypeaster altus* Klein.

Ce calcaire à Lithothamniées est surmonté en concordance par plus de 40 m d'une mollasse très grossière, chargée en galets et riche en grands Pectinidés : *Flabellipecten planosulcatus* Math., *Chlamys albina* v. Tepp. [= *Chl. cucuronensis* Font. ([4])], *Chlamys calaritana* Men.

Le cailloutis pontien n'est pas représenté sur cette coupe.

Au point de vue paléontologique, nous avons constaté (D. M.) que les quatre espèces de Pectinidés : *Chlamys nodosiformis* de Ser., *Flabellipecten planosulcatus* Math., *Chlamys albina* v. Tep. et *Chlamys calaritana* Men., associées dans les niveaux supérieurs de Vence, existent également ensemble dans la classique « mollasse de Cucuron », en particulier *Fl. planosulcatus* Math., qui caractérise ce niveau attribué au Tortonien par F. Fontannes ([5]) et d'autres auteurs. Rappelons qu'en Provence cette mollasse surmonte les argiles à faciès Schlier considérées comme base de l'Helvétien ([6]) et se situe sous les marnes tortoniennes de Cabrières d'Aigues à *Ancilla glandiformis* Lk. Or, depuis, les paléontologistes ont aussi signalé ces quatre espèces dans d'autres gisements miocènes méditerranéens : Helvétien de Sardaigne et de Corse (Ugolini, 1906), Helvétien de Syrie (J. Roger, 1940), de Turquie (L. Erentöz, 1953), du Portugal et des Açores (Veiga-Ferreira, 1951-1952), de Tunisie (D. Mongin, *in litt.*).

Quant aux Échinides, ils proviennent, comme les Pectinidés, soit de l'Helvétien de Malte (*Ech. pignatarii*), soit de l'Helvétien de Corse, des Açores et du Maroc (*Clyp. altus*). *Clyp. ventiensis* Lamb. est spécial à Vence.

Ainsi, on remarque d'une part, comme l'avait déjà noté Fontannes (*loc. cit.*), que la « mollasse de Cucuron » contient des espèces nettement helvétiennes et que d'autre part, elle se situe sous les marnes tortoniennes. Il est donc logique de conclure que la mollasse de Cucuron, ainsi que la mollasse supérieure de Vence, appartiennent toutes deux à l'Helvétien supérieur, conclusion nouvelle pour le Miocène de Provence.

(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (3), 5, 1877, p. 841.
(2) *Thèse*, Paris, 1938, p. 139.
(3) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (3), **28**, 1900, p. 321.
(4) J. ROGER, *Thèse*, Lyon, 1939, p. 27.
(5) *Études*, **4**, 1878, p. 55.
(6) G. DENIZOT, *Rec. Trav. Fac. Montpellier*, nº 3, 1952, p. 60.

GÉOLOGIE. — *Une cheminée volcanique triasico-liasique en Dauphiné : l'Aiguille Fourchée (secteur Sud du Pelvoux, Hautes-Alpes).* Note de MM. **Robert Michel** et **Jean Vernet**, transmise par M. Léon Moret.

Les auteurs signalent l'existence d'un centre d'éruption d'âge triasicoliasique et probablement de nature andésitique dans le Cristallin du massif du Pelvoux. Ce type de gisement volcanique était jusqu'à présent inconnu en Dauphiné.

Le volcanisme dauphinois n'était connu jusqu'à présent que par les coulées de mélaphyres et de spilites interstratifiées dans les sédiments du Trias et du Lias.

La Carte géologique de la France au 1/80 000e, feuille Briançon (2e édition), indique cependant dans les gneiss du massif de Parières, au Nord des lacs de Crupillouse, un affleurement isolé de mélaphyres indépendant de toute assise sédimentaire triasique ou liasique.

Il s'agit en réalité d'un réseau filonien de laves traversant les gneiss à l'emporte-pièce et tout à fait analogues, quant à l'aspect macroscopique, aux mélaphyres formant les coulées interstratifiées à 1 km plus au Nord dans le synclinorium triasicoliasique de l'Aiguille de Morges. Cette analogie avait d'ailleurs conduit l'un de nous (1), en décrivant sommairement le gisement étudié ici, à penser qu'il pouvait s'agir d'une cheminée de sortie du volcanisme triasicoliasique.

L'observation détaillée du mode de gisement d'une part, l'étude pétrographique des laves d'autre part, viennent pleinement confirmer ce point de vue.

1. Le gisement comporte tout d'abord un dyke mince (1 à 2 m), subvertical, de direction approximativement méridienne, traversant les gneiss entre les lacs de Crupillouse jusqu'aux abords de l'Aiguille Fourchée au Nord. On peut y observer, au moins en un point des épontes, une *brèche d'intrusion interne* comportant des blocs anguleux des gneiss encaissants cimentés par de la lave. Un autre dyke mince subvertical s'élève à travers le flanc Ouest de l'Aiguille Fourchée, mais il s'agit d'un simple rameau adventif d'un troisième dyke beaucoup plus puissant (20 à 50 m), irrégulier, dont l'affleurement recoupe en écharpe tous les versants de l'Aiguille Fourchée en passant par le sommet (2 923 m).

2. Les échantillons recueillis au cours de l'été 1955 dans le dyke des lacs de Crupillouse et dans les éboulis provenant du gros dyke de l'Aiguille Fourchée, sont parfois vacuolaires en surface et présentent toujours une patine violacée; sur la cassure fraîche, au contraire, la teinte est gris verdâtre, avec des taches blanchâtres arrondies correspondant au remplissage calcitique secondaire des soufflures de la lave. L'examen en lames

minces révèle une constance remarquable de la composition minéralogique et de la structure dans tous les échantillons.

La roche est formée principalement par un feutrage de microlites de plagioclase (albite-oligoclase An_{10}) dont les plus longs atteignent 0,5 mm; la plupart renferment de nombreuses petites paillettes de chlorite et, plus rarement, des granules de calcite. Le reste de la roche comporte surtout de la chlorite vert pâle, très faiblement polychroïque, se présentant soit en plages continues ou sphérolitiques (ancien verre volcanique chloritisé ?), soit moins souvent en agrégats de minuscules petites paillettes dont le contour général évoque vaguement des sections de pyroxène; dans ce dernier cas on peut d'ailleurs noter la présence d'un peu de bastite, ce qui semble confirmer une telle origine. La calcite est assez abondamment répandue dans toute la roche en petites plages informes discontinues, complètement indépendantes des grands individus remplissant les soufflures. Enfin on observe des minéraux opaques (pyrite en sections hypidiomorphes) ou semi-opaques (agrégats cryptocristallins de sphène ?).

La structure est nettement doléritique intersertale.

Conclusion. — Ces caractères structuraux et minéralogiques montrent qu'on a affaire à une lave altérée, dont le plagioclase était certainement plus basique à l'origine, et non à un spilite typique. De plus, si l'on en juge par la quantité de plagioclase, il devait s'agir d'une andésite plutôt que d'un basalte. Pétrographiquement, le terme de *porphyrite*, sous lequel on peut désigner, selon Rosenbusch, les andésites des vieux terrains, serait donc mieux approprié que celui de mélaphyre.

En tout cas il s'agit bien d'un matériel volcanique et il est difficile de ne pas voir dans les dykes des lacs de Crupillouse et de l'Aiguille Fourchée, étant donné leurs conditions de gisement, le reste d'un centre d'émission du volcanisme triasicoliasique dauphinois.

A titre d'hypothèse provisoire on peut penser que la puissante masse de « spilites » insérée en position stratigraphique peu intelligible dans le synclinal pincé de la Belle-Étoile (arête Ouest de la Tête Moute, aux environs de Venosc) pourrait être aussi une issue de ce même volcanisme ([2]).

([1]) J. VERNET, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), **1**, 1951, p. 172.

([2]) Une description sommaire et une interprétation tectonique en ont été données (J. VERNET, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, *C. R. Coll.*, **49**, n° **232**, 1951, p. 194-196), mais l'introduction de l'hypothèse ci-dessus nécessite des compléments d'information et peut conduire à faire réviser l'interprétation.

GÉOCHIMIE. — *Composition isotopique de l'hydrogène des gaz de Lacq.*

Note (*) de M. ÉTIENNE ROTH, présentée par M. Francis Perrin.

Le contenu en deutérium de l'hydrogène extrait du méthane des gaz de Lacq est le même que le contenu moyen des eaux de surface, soit 150 parties par million. L'hydrogène de l'hydrogène sulfuré en a une teneur nettement différente : 90 ± 10 parties par million. Cette valeur est interprétée comme l'effet d'une réaction d'échange isotopique, entre hydrogène et eau, se produisant à la température du gisement

La teneur en deutérium de l'hydrogène obtenu par réduction globale du gaz de Lacq sur uranium n'est pas significativement différente de 150 atomes par million.

La valeur de $(150 \pm 3).10^{-6}$ est celle de l'eau de distribution de Saclay, qui nous sert de référence. Aux erreurs de mesures près cette eau est de composition isotopique identique à celles de la Tamise et de l'eau de référence du professeur de Boer en Hollande.

Dans le gaz considéré, près de 80 % de l'hydrogène est celui du méthane et 10 à 11 % viennent de l'hydrogène sulfuré. Or l'échange



$$H_2O \text{ liquide} + HDS \text{ gazeux} \rightleftharpoons HDO \text{ liquide} + H_2S \text{ gazeux} \quad (1)$$

est rapide et sa constante

$$K_T = \frac{(HDO)(H_2S)}{(H_2O)(HDS)},$$

vaut 2,47 à 10°C, 2,34 à 25°C, 2,22 à 40°C, 1,92 à 100°C, 1,775 à 140°C, 1,75 à 150°C. Si les gaz recueillis ont été en contact avec de l'eau à 150 p. p. m. en deutérium, la concentration en deutérium de l'hydrogène sulfuré tendra à se rapprocher de la valeur d'équilibre avec cette eau à la température T du contact. Cette valeur y, dépendra du volume des phases en présence. Mais un écart, même important, de la concentration en deutérium de H_2S, par rapport à 150 p. p. m., influe peu sur la concentration de l'hydrogène recueilli lors de la réduction globale des gaz.

Nous avons analysé sélectivement l'hydrogène provenant de l'hydrogène sulfuré. L'hydrogène sulfuré a été débarrassé du méthane et des hydrocarbures les plus volatils par pompage, après condensation, du gaz total dans l'azote liquide; à cette température le méthane a encore une tension de vapeur de 10 mm, alors que H_2S solide n'a plus qu'une tension de vapeur de 1 mm dès —134°C. Le gaz obtenu après réchauffage du condensat peut contenir encore des hydrocarbures supérieurs; on réduit ce cas sur poudre de cuivre, à 300°C. Dans ces conditions, nous avons vérifié :

1° que H_2S est réduit sélectivement dans un mélange synthétique formé de 50 % de H_2S, 50 % de C_3H_8.

2° que la teneur de l'hydrogène obtenu au cours de cette réduction était identique à celle de l'hydrogène obtenu au cours de la réduction de l'hydrogène sulfuré seul.

Donc la poudre de cuivre utilisée à 300° C ne catalyse de façon appréciable l'échange des isotopes de l'hydrogène ni entre H_2S et C_3H_8, ni entre H_2 et C_3H_8.

Nous avons admis que l'hydrogène des hydrocarbures supérieurs et des mercaptans se comportait comme celui du propane.

Remarquons que l'on ne peut utiliser la décomposition de H_2S par voie humide, qui donnerait lieu à l'échange (1).

L'analyse isotopique d'un échantillon de l'hydrogène de H_2S des gaz de Lacq obtenu dans ces conditions était 98 ± 2 parties par million de D_2. Elle serait entachée d'une erreur, par excès, par la réduction simultanée d'hydrocarbures et de H_2S. Cette valeur est très différente de 150 p. p. m., teneur moyenne en deutérium des hydrogènes « naturels ».

Elle est également très différente de 64 p. p. m., qui correspond à l'équilibre isotopique entre H_2S et une eau de teneur $x = 150$ p. p. m. à température de 25° C.

Une deuxième méthode de mesure de cette teneur en deutérium de l'hydrogène de H_2S des gaz de Lacq est fournie par l'analyse isotopique de l'eau recueillie avec les gaz, condensée à température voisine de 38° C. Sept échantillons de cette eau que nous a fournis la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, analysés au cours de l'hiver 1955-1956 titraient respectivement 192,5, 196, 194, 182, 178, 186, 193,5 p. p. m. Un échantillon recueilli à 12° C titrait 214 p. p. m. Or à 38° C, la constante de l'équilibre (1) vaut 2,22 et à 12° C 2,46. A 38° C, H_2S en équilibre avec de l'eau à 189 p. p. m. (valeur moyenne des analyses précédentes) contiendrait 85 p. p. m. de deutérium; à 12° C, H_2S en équilibre avec de l'eau à 214 p. p. m. contiendrait 87 p. p. m. de deutérium.

La teneur en eau du gaz étant très faible, la condensation de l'eau ne provoque pas de variation sensible de la concentration isotopique de l'hydrogène de H_2S. Il semble donc raisonnable de fixer celle-ci aux environs de 85 p. p. m. de deutérium.

On peut remarquer que la température du gisement est estimée voisine de 140° C. Or l'eau du gisement doit être en équilibre isotopique avec H_2S donc, en vertu de (1) elle serait à une teneur de :

$$85 \times K_{140} = 85 \times 1,775 = 151 \text{ p. p. m.}$$

L'analyse des échantillons d'eau recueillis, s'ils sont en équilibre avec H_2S du gaz de Lacq à la température de prélèvement, donnerait la meilleure valeur de la teneur en deutérium de ce gaz; celle-ci, 85 p. p. m., correspondrait à l'équilibre isotopique à la température estimée du gisement, avec de l'eau ayant la composition isotopique moyenne normale des eaux de surface.

On observera que l'eau du gave de Pau, qui coule au-dessus du gisement de Lacq, a une teneur de 140 ± 3 p. p. m. de deutérium et l'eau du gisement de pétrole de Lacq supérieur, situé au-dessus du gisement de gaz naturel, de 150 ± 3 p. p. m.

Si la teneur véritable de l'hydrogène sulfuré du gaz de Lacq était plus proche de la valeur 98 p. p. m. obtenue par analyse directe, cela prouverait que les échantillons d'eau recueillis n'avaient pas leur composition d'équilibre lors de la condensation. Dans ce cas l'eau du gisement, avec laquelle le gaz doit se trouver en équilibre isotopique, se trouverait enrichie en deutérium jusqu'à

la valeur de 175 p. p. m., si la température du gisement est bien 140° C. Pour qu'elle soit de 150 p. p. m., comme les eaux de Lacq supérieur, la température du gisement devrait être de plusieurs centaines de degrés centigrades, si la quantité d'eau en contact avec H_2S peut y être considérée comme infinie. Considérons toutefois de l'hydrogène sulfuré gazeux en présence d'eau liquide en quantité limitée. Les deux fluides titrant tous deux initialement 150 p. p. m. sont enfermés dans une enceinte fermée à 140° C; les concentrations 98 p. p. m. et 175 p. p. m. respectivement seront alors atteintes si le rapport moléculaire $(H_2S)/(H_2O)$ des deux constituants est environ 0,48.

La détermination très précise de la teneur en deutérium de l'hydrogène sulfuré du gaz de Lacq peut donc permettre, moyennant des hypothèses simples, d'estimer la température du gisement connaissant le rapport des volumes d'eau et de gaz en présence, ou *vice versa*. Nous espérons que de nouvelles analyses nous fourniront bientôt les valeurs précises de ces teneurs.

(*) Séance du 18 juin 1956.

HYDROGÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'un gradient karstique des pressions partielles de l'acide carbonique*. Note de M. **Henri Roques**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Constance du pH des eaux de résurgence, tenu comme fonction de la teneur en CO_2 du sous-sol, pour un groupe de résurgences issues du même étage géologique. Différences de pH d'un groupe de résurgences à l'autre, expliquées par un gradient continu des pressions partielles de CO_2. Facteurs expliquant cette variation.

De nombreuses séries de mesures portant sur le pH des eaux de résurgence des calcaires nous ont conduit aux observations suivantes :

Nous avons constaté qu'une série de résurgences voisines, aboutissements de réseaux souterrains différents, mais issus des mêmes étages géologiques, avaient des pH, sinon absolument identiques, du moins très voisins. L'identité absolue, dans les limites de précision de l'appareil utilisé (pH 0,03), a souvent été atteinte. Ceci s'applique indifféremment aux réseaux d'infiltration et aux réseaux comportant une ou plusieurs pertes localisées, pourvu que le trajet souterrain soit suffisamment long pour permettre aux équilibres de s'établir et que le point de prélèvement soit réellement la résurgence et non un point situé en aval de la vraie résurgence et ayant eu des communications avec l'extérieur.

Ces premières expériences ont porté sur les grands réseaux des causses du Quercy, dont la topographie souterraine est bien connue.

Il nous a été possible d'étendre la remarque précédente à toutes les résurgences se présentant dans des conditions identiques (même étagement

géologique et même altitude), mais très éloignées les unes des autres. Nous considérerons ces conditions comme des paramètres caractéristiques du phénomène.

Dans tous les cas, ces eaux étaient très peu chargées en ions SO_4^{--} et Mg^{++}, saturées en $(CO_3H)_2Ca$ d'après les courbes de Tillman et peu chargées en ion Cl^-, avec des teneurs voisines pour un même groupe.

Parmi les corps présents, seuls les sels de magnésium étaient susceptibles d'apporter une perturbation au pH d'équilibre des solutions bicarbonatées calciques que ces eaux constituaient. La correction qu'ils introduisent est négligeable pour d'aussi faibles teneurs et d'ailleurs sensiblement constante au sein d'un même groupe.

Dans ces conditions nous admettrons que le pH est uniquement une fonction de la teneur en acide carbonique. Cette teneur est proportionnelle à la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère du sous-sol, ce qui nous conduit à admettre l'existence dans le sous-sol des massifs calcaires d'une *distribution des pressions partielles de* CO_2 *sous la dépendance des paramètres géologiques et altimétriques.* Il s'agit là d'un véritable gradient des pressions partielles du CO_2, au sens mathématique du mot, comparable au gradient géothermique, mais soumis à des paramètres différents.

On peut donc parler de surfaces isobares qui fixeront le pH des eaux circulant à leur contact. Sauf accident local, les isobares de plus fortes pressions partielles se trouveront près de la surface, au contact du sol agricole. Un autre paramètre important sera constitué par la nature de la couverture du terrain et de la végétation qui le recouvre. C'est ainsi que le passage des causses du Quercy à des calcaires identiques mais à couverture sidérolithique ramène le pH caractéristique de 7,15 à 7.

En montagne, des isobares à très fortes pressions partielles seront rencontrées localement au contact des végétaux pris sous les névés. A l'intérieur des massifs à grande dénivellation, où la circulation de l'air peut être importante, se localisent les isobares à faibles pressions partielles (pH 8,2 dans le massif de Ger, Basses-Pyrénées).

Sur les causses, ces surfaces semblent épouser sensiblement le modelé de la surface. Des accidents locaux peuvent venir déformer ces isobares. Une zone abondamment faillée peut amener une dépression locale tout comme une arrivée de CO_2 d'origine profonde peut amener une surpression.

Il peut être intéressant de faire appel à ces anomalies pour expliquer un phénomène précis. C'est ainsi que le creusement du Puits de la Glère (— 370 m, massif de Ger), au milieu d'une région lapiazée où toutes les autres dépressions sont obstruées à quelques mètres de la surface, peut facilement s'interpréter comme résultant d'une anomalie positive amenant une agressivité anormale des filets d'eau qui y pénètrent.

Il est possible de faire un parallèle rigoureux entre une discontinuité

d'ordre tectonique et une discontinuité de ces surfaces isobares, quant à leur influence sur l'évolution d'un karst.

Souvent une accumulation de végétaux en décomposition suffira à provoquer une anomalie positive. Sur les causses des arrivées de CO_2 ayant vraisemblablement cette origine ont été signalées en plusieurs points. Ce dernier phénomène peut d'ailleurs n'être que temporaire.

Les mesures dont il a été fait état ont porté sur les causses de Gramat et de Martel (Lot et Corrèze), sur le causse Contal (Aveyron), sur les calcaires jurassiques de la région de Nontron (Dordogne) et sur le massif de Ger (Basses-Pyrénées). De très nombreuses mesures, échelonnées sur plusieurs années et étendues à d'autres régions, sont encore à faire pour préciser ces notions et chiffrer dans la mesure du possible l'influence des divers paramètres.

La notion de gradient géochimique est peut-être susceptible d'être étendue à d'autres caractéristiques, en particulier au potentiel d'oxydo-réduction.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches histocytologiques sur* Xanthium pennsylvanicum *Wallr. Ambrosiacées.* Note de Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Robert Courrier.

L'apex adulte de *Xanthium pennsylvanicum* ne possède pas de méristème d'attente inactif. Le chondriome, très réactif, traduit la sensibilité particulière de cette plante aux traitements photopériodiques. Le passage au stade préfloral est accompagné d'une *dédifférenciation* intense; par contre, les facteurs empêchant la floraison conduisent à une nette *différenciation* des cellules apicales.

Le méristème apical de *Xanthium pennsylvanicum* mérite une étude spéciale en raison des nombreuses recherches physiologiques dont il fut l'objet.

Dans la graine, l'apex volumineux, est déjà pourvu de quatre jeunes ébauches foliaires. Sous une *tunica* bisériée, un *corpus* important surmonte un méristème médullaire assez épais. Le point végétatif de *Xanthium pennsylvanicum* s'édifie donc totalement durant l'embryogenèse. Sur une coupe longitudinale, parallèle aux cotylédons, on reconnaît aisément les soubassements foliaires des 5e et 6e feuilles déjà nettement individualisés. Ils forment une zone latérale très chromatique : l'*anneau initial apparaît donc, dans la graine, avec une netteté particulière* (*fig.* 1).

A la germination, les mitoses reprennent d'abord dans les jeunes ébauches foliaires; elles envahissent ensuite les flancs du méristème : à l'aisselle de la 3e et 4e feuille, elles régénèrent l'apex; dans le plan perpendiculaire, elles construisent les primordiums de la 5e, puis de la 6e feuille. Le fonction-

nement plastochronique du *Xanthium pennsylvanicum* est donc conforme au schéma général établi pour les Dicotylédones.

Sur la figure 2, l'apex du *Xanthium pennsylvanicum* est réduit à l'aire minimale, après la surrection d'un primordium de rang 8. Des mitoses anticlines régénèrent déjà le méristème, à l'aisselle de ce dernier primordium formé. La figure 3 représente une coupe passant par un plan perpendiculaire à la précédente. Le point végétatif, totalement régénéré (aire maximale), construit le soubassement de la 9e feuille.

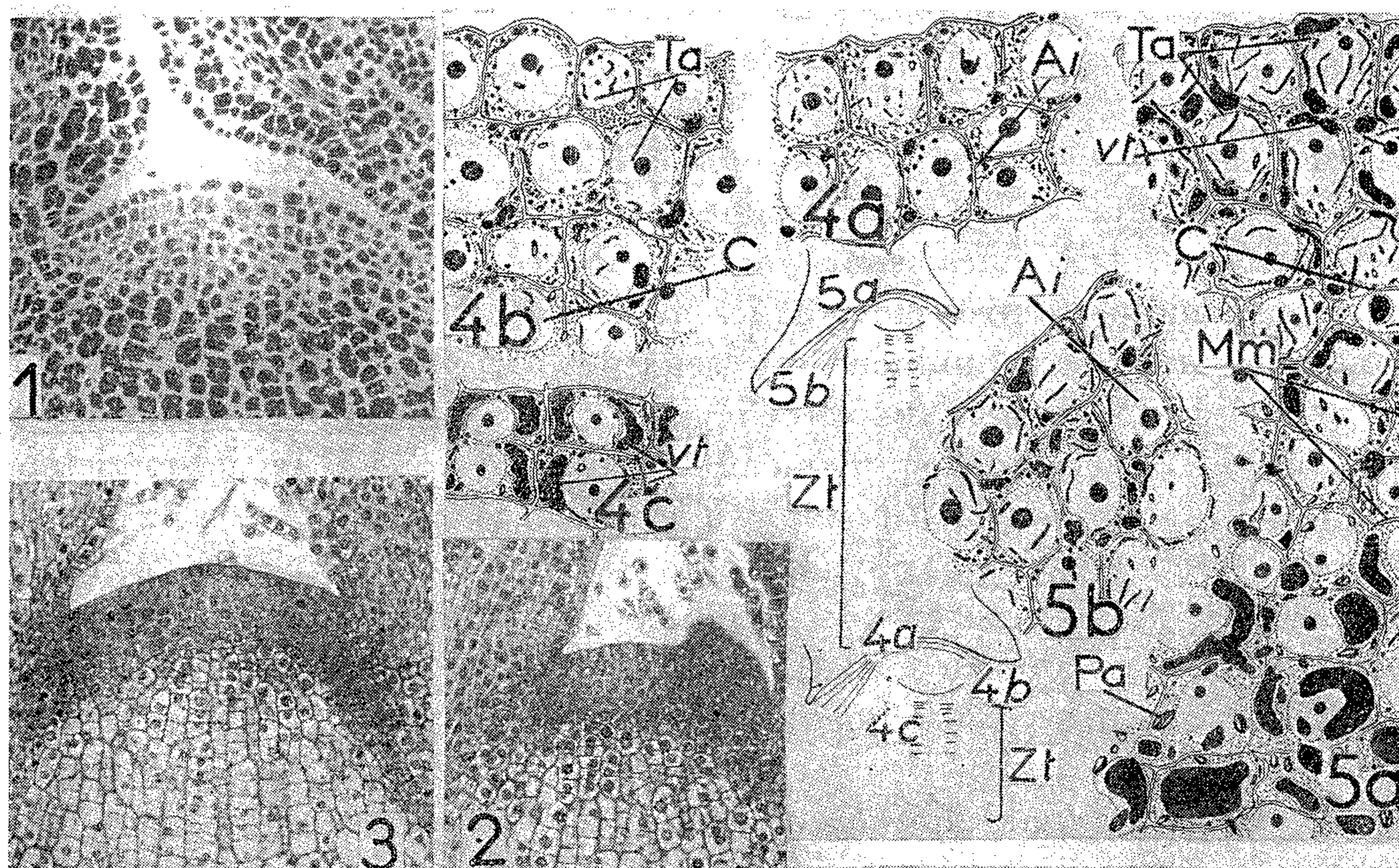


Fig. 1. — Apex dans la graine.
Fig. 2 et 3. — Apex à l'aire minimale et maximale.
Fig. 4 *a*, 4 *b*, 4 *c* et 5 *a* et *b*. — *Voir* texte. Ai, anneau initial; C, *corpus*; Mm, méristème médullaire; Pa, plaste amylifère; Ta, *tunica* axiale; vt, vacuole tannifère; Zt, zone tannifère.

Si l'anneau initial, matérialisé par le fonctionnement latéral du méristème, est très net, les figures 2 et 3 montrent aussi qu'il n'existe pas de méristème d'attente inactif. Il n'est pas rare de trouver des mitoses anticlines axiales dans les deux assises tunicales. Le *corpus* se développe très tôt de façon considérable, amenant l'apex au stade intermédiaire, dès la 8e feuille. Il fonctionne activement par des mitoses périclines fréquentes intégrant ainsi constamment de nouvelles cellules au méristème médullaire (*fig.* 2 et 3).

Le *Xanthium pennsylvanicum* offre donc l'exemple d'un méristème très évolué dans la graine et où l'initiation de la moelle remonte très haut dans l'apex. Les mitoses anticlines axiales de la première assise tunicale

fournissent l'épiderme; celles de la deuxième assise participent à la régénération du méristème entamé par la surrection des primordiums foliaires. Cette activité apicale ne trouble en rien le développement des feuilles, formées sur d'épais soubassements par les cellules tunicales latérales (*fig.* 3). Contrairement à Merrit W. Mc Gahan ([1]), nous pensons que le *corpus* ne forme pas l'essentiel du procambium. Des cellules, d'origine tunicale, abandonnées à la base de l'anneau initial, constituent un manchon continu de prodesmogène à partir duquel se différencie le procambium après l'initiation foliaire, le *corpus* pouvant seulement établir quelques raccords entre la moelle et les tissus corticaux.

Les figures 4 *a*, *b* et *c* représentent l'aspect cytologique des divers territoires d'un apex, cultivé en jours longs et possédant 10 feuilles. Le chondriome est pulvérisé en fines mitochondries, parfois associées par deux, dans l'anneau initial (*fig.* 4 *a*), comme dans le méristème d'attente (*fig.* 4 *b*). Les vacuoles, très fines, sont partout bourrées de tannins. Le rapport nucléoplasmique est très élevé et les nucléoles des régions apicales axiales sont presque aussi volumineux que ceux des régions latérales. La présence de petits plastes dans la *tunica* et le *corpus* apicaux axiaux permet cependant de retrouver, cytologiquement, la zonation anneau initial-méristème d'attente. Le méristème médullaire est chargé de tannins formant de grandes plages autour des noyaux (*fig.* 4 *c*). L'apex, traité selon la technique de Brachet, révèle une grande abondance d'acide ribonucléique dans ses parties latérales (anneau initial), mais il n'est pas rare d'en déceler également une quantité relativement forte dans quelques cellules des régions apicales axiales. *Ainsi, l'étude histocytologique témoigne d'une sensibilité particulière des cellules apicales axiales du Xanthium pennsylvanicum.*

Soumis à une nuit longue de 12 h, le méristème réagit en passant au stade préfloral. Les mitoses se généralisent dans la *tunica* et le *corpus* apicaux axiaux et la zonation de l'apex disparaît. Le chondriome se pulvérise tandis que les tannins régressent légèrement. Le passage au stade préfloral se produit donc sous l'effet d'une intensification des facteurs qui favorisent la *dédifférenciation.*

Il nous a paru intéressant de savoir si les traitements empêchant la floraison conduisent à une différenciation des cellules apicales. K. C. Hamner ([2]) a montré que la photopériode, reçue avant la période obscure, joue un rôle déterminant sur la réponse florale du *Xanthium.* Ainsi, si les 12 h de période obscure sont précédées de cycles de 3 mn de lumière (à 2 000 lux) suivies de 3 h d'obscurité, répétés durant 36 h, la floraison n'a pas lieu.

Nous avons donc réalisé une telle expérience et les figures 5 *a* et 5 *b* donnent l'état cytologique de l'apex, fixé après ce traitement.

La *tunica* apicale axiale est désormais pourvue de grandes vacuoles,

chargées de tannins, les noyaux possèdent des nucléoles de faible taille. Les chondriosomes, autrefois ponctiformes, sont associés en de longs filaments, tandis que de nombreux amyloplastes se sont différenciés dans tout l'apex. Enfin, la zone tannifère qui, dans les apex non traités, couvre le méristème médullaire et la partie supérieure de la moelle, s'étend ici sur une hauteur trois fois plus importante (*voir* schémas). Dans l'anneau initial (*fig.* 5 *b*) la même différenciation se produit, mais les tannins sont moins abondants et les nucléoles demeurent de taille importante.

Ainsi, le traitement préalablement reçu, avant la période obscure, normalement inductrice, a eu pour effet de *différencier* suffisamment l'apex pour l'empêcher de répondre ensuite à une seule nuit longue.

En conclusion, nous retiendrons trois faits :

1° L'apex de *Xanthium pennsylvanicum* atteint très rapidement le stade intermédiaire (8 feuilles environ). Il ne possède pas de méristème d'attente inactif;

2° Le passage au stade préfloral, provoqué par une seule nuit longue, est accompagné d'une dédifférenciation des cellules apicales;

3° Tout traitement empêchant la floraison produit une nette différenciation des cellules les plus axiales du méristème.

Ces faits montrent que la cytologie permet de contrôler avec une grande précision l'état physiologique des apex et qu'elle est, par là même, un précieux auxiliaire de la physiologie.

(1) *Amer. J. Bot.*, 42, 1955, p. 132-140.
(2) *Bot. Gaz.*, 101, 1940, p. 658-687.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Établissement et répartition de l'activité proliferatrice dans les jeunes plantules d'*Allium cepa *L. lors de la germination*. Note de M. **Louis Geneves**, présentée par M. Robert Courrier.

Deux foyers de mitoses apparaissent simultanément et indépendamment l'un de l'autre dans la plantule, au début de la germination. L'induction proliférative se propage dans l'ébauche foliaire et le cotylédon avant d'atteindre le point végétatif.

L'embryon d'*Allium cepa* a la forme d'un cylindre long de 1 à 2 mm, recourbé à une extrémité qui constitue le cotylédon (Hoffman) (1). Ce cotylédon représente les deux tiers de l'ensemble; sa base, creuse entoure l'ébauche conique de la première feuille. Au-dessous se situent l'axe hypocotylé et la radicule, qui se termine en pointe. Le point végétatif n'est pas anatomiquement distinct. Dans la graine, c'est un massif cellulaire placé à la base du méristème foliaire. Ses noyaux très volumineux, à contenu clair, possèdent de fins trabécules chromatiques et s'opposent aux noyaux

moins gros et plus colorables des tissus voisins. Les cellules de l'embryon se dédifférencient au début de la germination ([2]). Après les remaniements qui affectent le paraplasme, le noyau et le chondriome, des cellules se divisent. Les mitoses sont rapidement nombreuses (30 ou 40 en moyenne dans une seule coupe axiale de racine) dans un territoire où quelques heures auparavant on n'en découvrait qu'exceptionnellement. Elles apparaissent au-dessus de la coiffe et du massif subapical (« initiales » des auteurs), çà et là sur toute la largeur de la racine. Abondantes dans cette région, elles sont clairsemées au-dessus (*fig.* 2). Ces mitoses sont toutes orientées comme sous l'effet d'un « champ » et réalisent des files de cellules qui, tout en allongeant la racine, matérialisent, en se propageant de plus en plus loin de la pointe, une induction prolifératrice (*fig.* 3). Le méristème mesure alors 2 ou 3 mm et occupe presque toute la section de l'organe. La zone histogène qui s'est ainsi constituée persiste et continue d'engendrer de nouveaux tissus. A aucun moment *depuis le début de la germination*, le petit massif subapical (« initiales ») ne présente d'activité mitotique importante. La région qui prolifère, située au-dessus, englobe des cellules appartenant aussi bien à l'écorce qu'au cylindre central. Ultérieurement, après la germination, la partie subterminale de la racine, surtout l'écorce, s'épaissit par l'effet de mitoses tangentielles et radiales, qui s'ajoutent alors aux mitoses d'allongement.

Plus haut (axe hypocotylé, *fig.* 1, *ah*) les tissus s'allongent et ne se divisent pratiquement pas. Dans l'embryon aucune différence structurale ne permettait de distinguer ces territoires dont les cellules courtes, à gros noyaux renfermaient d'importantes inclusions paraplasmiques. Au cours de leur dédifférenciation elles se sont allongées puis tout se passe comme si un antagonisme se manifestait entre l'induction prolifératrice, localisée à la zone subapicale et les phénomènes qui commandent l'élongation, dont l'effet n'est évident que plus haut.

D'autres divisions apparaissent dans l'ébauche foliaire. Les coupes qui intéressent l'ensemble de la plantule les montrent alors que les premières mitoses se déroulent dans la racine. *Les deux foyers s'établissent donc d'une façon à peu près simultanée.* Ils s'étendent mais l'élongation rapide des cellules intermédiaires les éloignent de plus en plus l'un de l'autre. *Ils fonctionnent indépendamment depuis leur formation, séparés par* l'hypocotyle, qui constitue l'essentiel du *corps primordial*, œuvre de l'embryogenèse, et seule partie de la plante qui ne résulte pas de l'activité des méristèmes.

Pendant un temps très court, au début de l'activité prolifératrice de l'ébauche foliaire et du cotylédon, le point végétatif ne présente pas de mitoses, bien qu'il soit entouré de tissus qui se divisent. Puis des mitoses apparaissent qui se généralisent vite à son ensemble. Ces résultats concor-

dent avec ceux de Buvat ([3]), qui a établi que dans le Blé les divisions surviennent d'abord dans la région inférieure des feuilles pour gagner ensuite les flancs du méristème apical. A la différence du point végétatif du Blé, celui de l'Oignon incorporé dans la première ébauche foliaire se

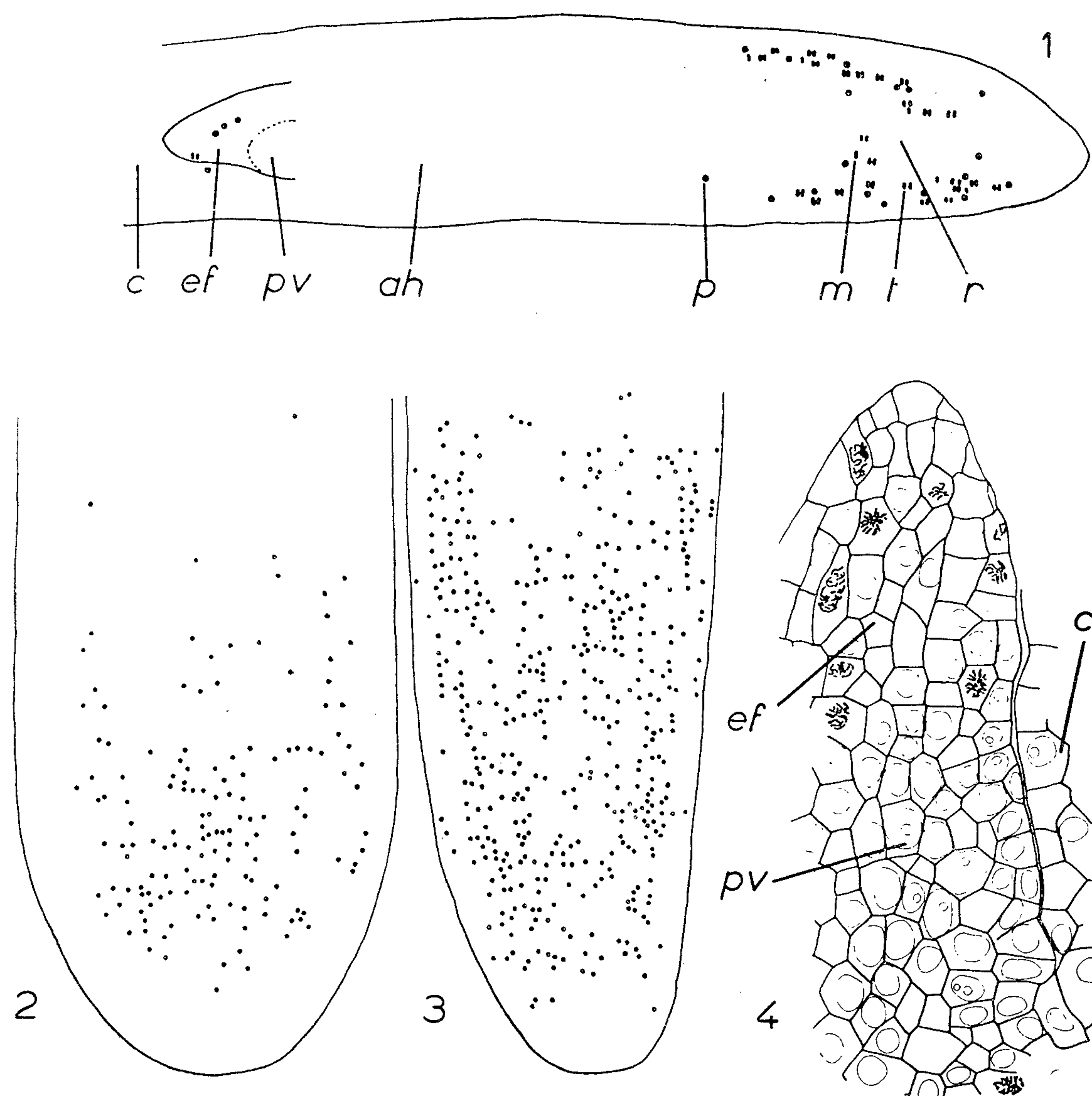


Fig. 1. — Coupe longitudinale d'une plantule d'*Allium cepa* au quatrième jour de la germination, montrant l'apparition des deux foyers de mitoses.

Fig. 2 et 3. — Diagrammes représentant les mitoses observées dans les coupes longitudinales axiales de cinq racines âgées de 4 jours (*fig.* 2) et de 6 jours (*fig.* 3). En même temps que la zone prolifératrice s'étend, la racine s'amincit, en s'allongeant.

Fig. 4. — Premières mitoses repérées dans l'ébauche de la première feuille (plantule de 4 jours). Le point végétatif est encore inactif.

c, cotylédon; *ef*, ébauche foliaire; *pv*, point végétatif; *ah*, axe hypocotylé; *r*, radicule; *p*, prophase; *m*, métaphase; *t*, télophase.

trouvera encore inclus dans l'ébauche suivante qu'il aura produite. Composé d'une tunica qui recouvre le méristème médullaire il ne possède pas au début de son fonctionnement de territoire inactif au sommet.

Au total, l'activité histogène qui se déclenche à la germination n'est pas l'apanage de quelques cellules initiales privilégiées. Elle s'établit ici

simultanément dans deux territoires dont il serait vain de vouloir préciser le contour exact. Elle gagne ensuite les régions voisines et notamment le sommet de l'apex qui subit ainsi, plutôt qu'il ne commande, l'influence des corrélations de croissance.

(1) *Bot. Gaz.*, 95, 1933, p. 279-299.
(2) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1976.
(3) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1989.

HISTOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les phénomènes d'histogenèse dans les cultures de tissus de* Pinus Strobus *L.* Note (*) de M. **Roger Gautheret**, présentée par M. René Souèges.

Le développement des cultures de tissus de *Pinus Strobus* résulte de l'activité de cellules méristématiques identiques à celles des points végétatifs, mais groupées en massifs dépourvus d'organisation. Aux dépens de ces massifs s'isolent les unes des autres des cellules qui se différencient en éléments parenchymateux ou en trachéides. Il y a des anomalies caryologiques, dans les éléments en voie de différenciation.

Les colonies de tissus végétaux ayant subi de nombreux repiquages sont constituées par une masse parenchymateuse qui peut être homogène ou renfermer des îlots de trachéides, des formations cribrovasculaires et parfois encore des points végétatifs, c'est-à-dire des méristèmes radiculaires ou des bourgeons. Le développement de ces colonies résulte de la multiplication des cellules de la masse parenchymateuse et des cellules cambiales contenues dans les formations cribrovasculaires. Enfin, lorsqu'elles possèdent des points végétatifs, ceux-ci produisent des organes; chacun de ces constituants structuraux paraît évoluer d'une manière indépendante.

L'étude de la structure d'un grand nombre de souches tissulaires a permis de constater que l'une d'elles, isolée par Morel à partir d'axes hypocotylés de *Pinus Strobus* L., présente une organisation d'un type inconnu jusqu'à présent.

Les colonies sont chlorophylliennes, mamelonnées et possèdent la consistance d'une purée. Leur examen microscopique montre qu'elles sont faites de cellules arrondies, isolées les unes des autres, dont le diamètre peut atteindre 250 μ, parmi lesquelles on distingue de petits massifs assez compacts (*fig.* 1) constitués par quelques dizaines de cellules de faible taille (25 à 35 μ) en voie de prolifération active. Ces cellules ont la même structure que celles de points végétatifs. Elles possèdent un cytoplasme abondant et un noyau volumineux; leurs plastes sont indifférenciés et leurs vacuoles sont à l'état de grains ou de filaments (*fig.* 2 *a*).

Les éléments qui dérivent des massifs méristématiques se différencient

très vite pour donner les cellules parenchymateuses constituant la masse principale de la colonie. Ces cellules possèdent une grande vacuole et des

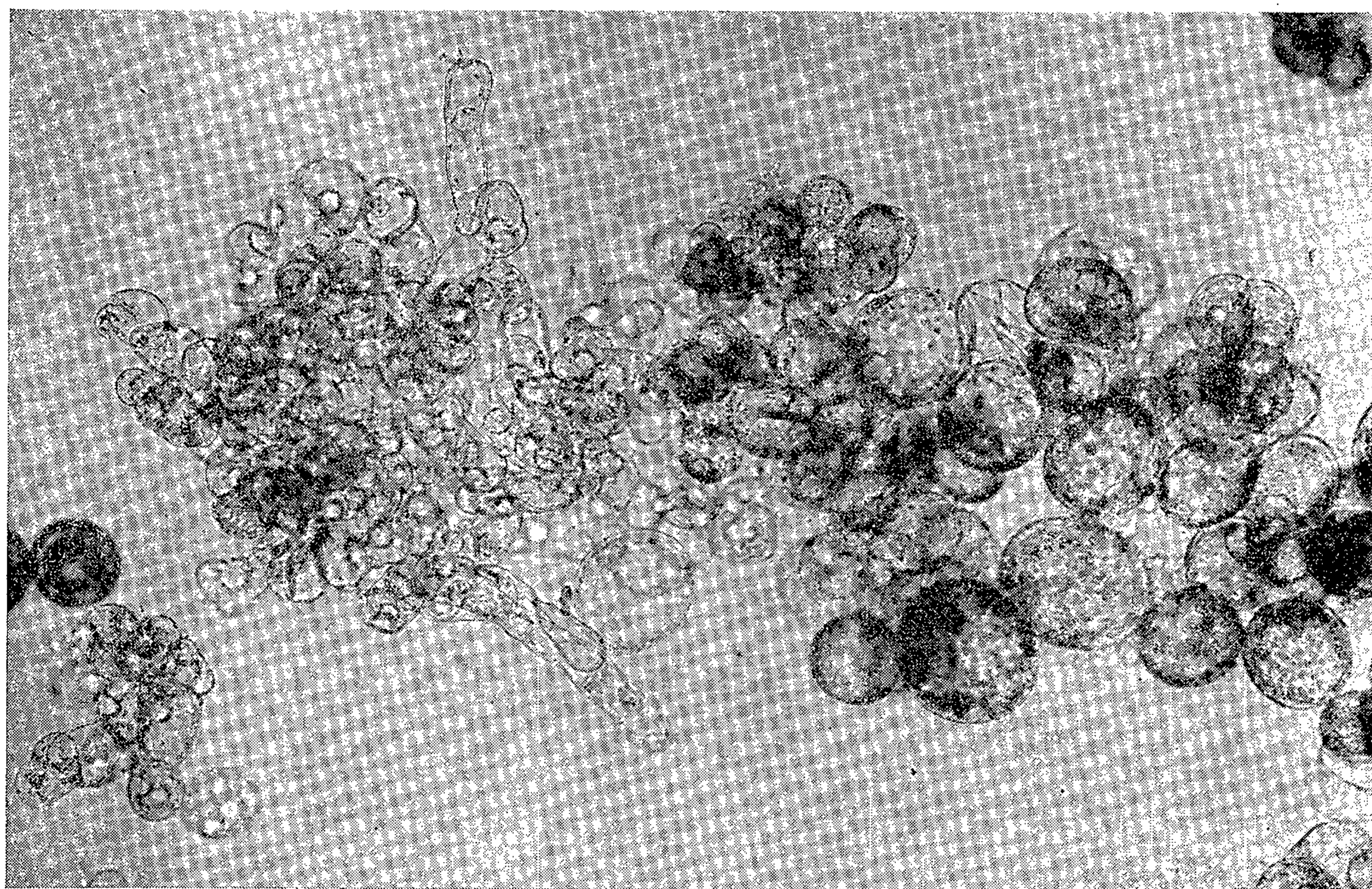


Fig. 1. — Aspect général des constituants d'une colonie tissulaire de *Pinus Strobus*. On voit à gauche un massif méristématique et à droite des cellules en voie de différenciation.

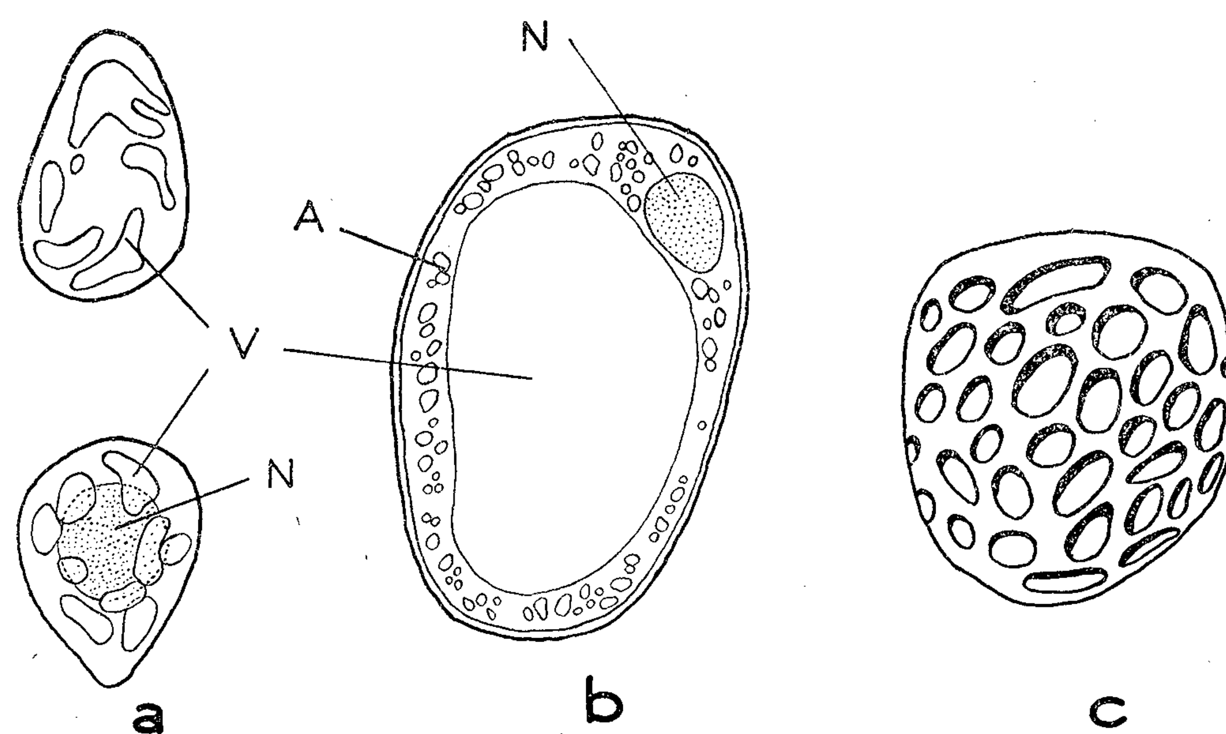


Fig. 2. — Principaux types cellulaires observés dans une culture de tissus de *Pinus Strobus* : *a*. Cellules méristématiques; *b*. Cellule parenchymateuse; *c*. Trachéide. — N, noyau; V, vacuoles; A, grain d'amidon.

chloroplastes bourrés d'amidon (*fig.* 2 *b*). Certaines renferment, en outre, des tanins. Nous avons constaté que les cellules tannifères sont groupées par plages, ce qui semble indiquer que le pouvoir d'élaborer des tanins

serait un caractère héréditaire. Enfin, certaines cellules ont une membrane pourvue d'épaississements lignifiés en forme de réseau et doivent donc être considérées comme des trachéides (*fig.* 2 *c*). Ces trachéides sont rares dans les cultures jeunes, mais elles deviennent très nombreuses dans les colonies âgées dont la prolifération est ralentie.

Dans les petites cellules méristématiques ont été observées de nombreuses images de mitoses tout à fait normales. Certaines anaphases montrent cependant des anomalies mineures, par exemple des adhérences entre chromosomes. Des numérations nous ont permis de compter 24 chromosomes, ce qui correspond au nombre diploïde de l'espèce.

Dans les régions en voie de différenciation, notamment dans les parties riches en trachéides, ont été observées des anomalies mitotiques assez prononcées, par exemple, des chromosomes retardataires ou complètement isolés, des garnitures tétraploïdes et même des phénomènes de pycnose. Ces troubles de la mécanique nucléaire n'intéressent que des cellules en voie de différenciation et ne semblent donc pas correspondre à des processus vraiment aberrants.

(*) Séance du 18 juin 1956.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Ményanthacées. Développement de l'embryon chez le* Limnanthemum nymphoides *Hoffg. et Link.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Les Ményanthacées examinées se rattachent au type embryonomique du *Senecio vulgaris*, ce qui justifie l'autonomie de cette famille. D'autre part, le *Limnanthemum nymphoides* n'a qu'une seule assise d'initiales de l'écorce au sommet radiculaire ; on en trouve deux chez les Ményanthes et les éléments qui en sont issus dans le périblème ont également une disposition différente chez les deux genres.

Le groupe des Gentianes est confondu presque toujours avec celui des Ményanthes en une famille unique, les Gentianacées *s. lato*. Leurs représentants ne s'apparentent-ils pas, dans les deux cas, aux Gamopétales tétracycliques bicarpellées à ovaire supère uniloculaire et les ovules ne sont-ils pas portés sur des placentas pariétaux? Wettstein ([1]) avait décidé cependant, dès la première édition de son Ouvrage de Systématique, de créer, aux dépens des Gentianacées, une famille autonome, les Ményanthacées; il justifiait sa décision en faisant appel à de récentes recherches anatomiques ([2]) qui démontraient que les représentants du groupe des Ményanthes sont dépourvus du liber interne caractérisant les Gentianacées typiques. Les recherches embryologiques ont pleinement confirmé l'opinion de Wettstein. Tout diffère dans les deux familles : l'origine et la structure du tapis staminal, le nombre et le volume des antipodes, la différenciation en assise digestive de la couche la

plus interne du tégument séminal, le mode de formation de l'albumen ([3]) et ([4]), plus encore, les lois de l'embryogenèse.

D'après des travaux récents ([5]), ([6]) et ([7]), les Gentianacées constitueraient un groupe homogène où l'embryon se rattache à l'archétype de l'*Armeria plantaginea* Willd. ([8]). Par contre, le *Menyanthes trifoliata* L. ([9]) répond à un type embryonomique totalement différent, celui du *Senecio vulgaris*, auquel il semble que les autres Ményanthacées doivent également être rapportées. C'est ce que confirment, en effet, les résultats qu'a permis d'établir l'étude d'une espèce appartenant au genre *Limnanthemum*, très étroitement réuni aux *Villarsia* par certains systématiciens. En outre de ces deux genres, la famille en comprend seulement deux autres, les genres *Nephrophyllidium* et *Liparophyllum*.

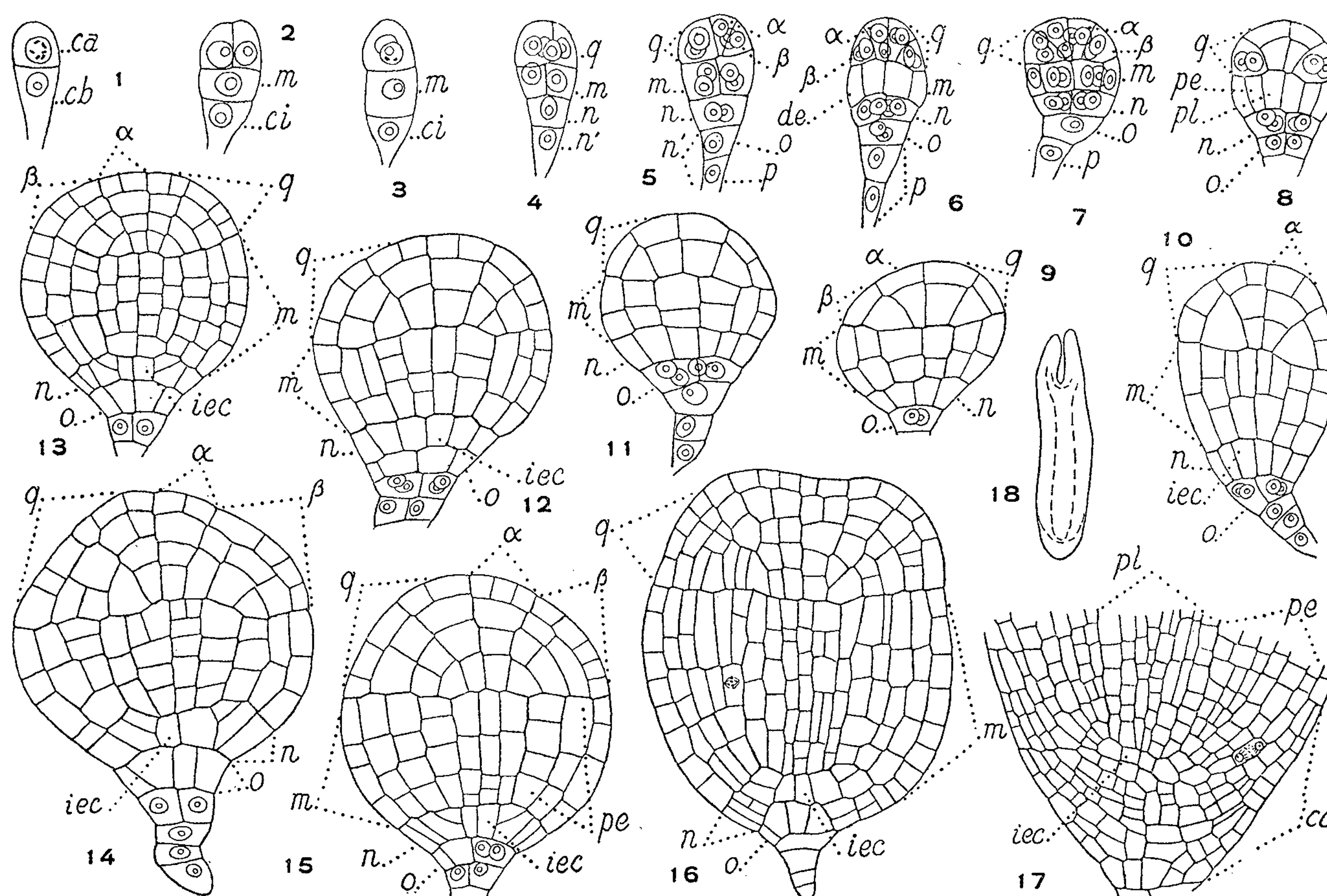


Fig. 1 à 18. — *Limnanthemum nymphoides* Hoffg. et Link. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule intermédiaire, et *ci*, cellule inférieure de la tétrade en A_2; *q*, quadrants ou partie cotylée *sensu lato;* α et β, cellules-filles du quadrant; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *o*, cellule-fille supérieure de *n'* ou portion centrale de la coiffe; *p*, cellule-fille inférieure de *n'* ou suspenseur *sensu stricto; de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe. En 18, schéma de l'embryon dont les détails de l'extrémité radiculaire sont figurés en 17. G = 345 de 1 à 15; 270 en 16; 210 en 17; 25 en 18.

Le proembryon bicellulaire du *Limnanthemum nymphoides* (*fig.* 1) donne naissance à une tétrade dont les blastomères sont disposés en trois étages et qui appartient à la série A_2 (*fig.* 2 et 3). A la troisième génération, le sporophyte est octocellulaire : l'étage apical, *q*, est formé de quatre quadrants, l'étage intermédiaire, *m*, de deux cellules juxtaposées et les

deux étages inférieurs, n et n', sont unicellulaires (*fig.* 4). A la quatrième génération, l'embryon ne comporte plus que treize ou quatorze cellules, les blastomères provenant de la cellule apicale du proembryon bicellulaire étant au nombre de cinq ou six quand huit cellules ont été déjà produites par sa cellule-sœur ou cellule basale (*fig.* 5). L'étage supérieur q, lorsque tous les quadrants ont pris une cloison oblique, est formé de quatre éléments α circumaxiaux et de quatre éléments β, que différencient leur emplacement, leur forme et leurs destinées (*fig.* 6); le point végétatif de la tige tire son origine des cellules α; les cotylédons proviennent des cellules β et, également, pour une faible part, des cellules α.

L'étage m, qui est quadricellulaire à la quatrième génération, donne l'hypocotyle et les initiales du cylindre central de la racine. Les deux éléments qui représentent l'étage n à la même époque (*fig.* 5) produisent quatre cellules circumaxiales (*fig.* 6 à 8), qui se divisent une fois encore verticalement (*fig.* 9 à 12). Les cellules externes se cloisonnent ensuite à l'aide de parois obliques isolant deux éléments superposés qui se placent dans le prolongement de chacune des files de cellules qui, dans l'hypocotyle, constituent, à ce moment, le périblème (*fig.* 14 et 15). Les cellules périphériques de l'étage n entrent dans la construction de la coiffe, au moins dans ses portions latérales; en effet, l'assise calyptrogène provient également, en partie, du dermatogène de l'étage m et, en partie, de l'étage o, sous-jacent à l'étage n et qui était encore unicellulaire à la quatrième génération (*fig.* 15 à 17).

L'élément p, également unicellulaire à la même génération, donne naissance à un suspenseur qui compterait généralement un étage supérieur bicellulaire et trois étages inférieurs réduits chacun à une seule cellule (*fig.* 14 et 16).

L'embryogénie du *L. nymphodes* est tout à fait comparable à celle du *Menyanthes trifoliata*. Elle en diffère cependant par la plus grande régularité des formes, le retard constaté dans la division des cellules quadrants et surtout parce que l'étage n se comporte de façon très particulière. Chez le Ményanthe, il se constitue deux étages superposés d'initiales; chez le *Limnanthemum*, les initiales ne se divisent pas transversalement; seules les cellules qu'elles isolent latéralement par segmentation longitudinale, prennent des cloisons obliques; par ce processus, il se fait ainsi, chez le Limnanthème, une spécialisation immédiate des cellules-filles des initiales; le même résultat est atteint, en définitive, chez le Ményanthe, mais à des stades nettement plus âgés de son embryogenèse.

L'étude embryonomique du *L. nymphoides* confirme l'homogénéité de la famille des Ményanthacées et, également, son autonomie, car cette famille ne présente aucun rapport, à ce point de vue, avec les Gentianacées *s. stricto*. D'affinités réelles, elles n'en ont pas plus, dans l'état actuel de nos connaissances, avec les autres Gentianales qu'avec les représentants des autres ordres appartenant aux Gamopétales tétracycliques à ovaire supère. On connaît en tout, actuellement, isolées parmi les Labiées et les Boragacées, quelques espèces qui se rattachent, comme les Ményanthacées, au type fondamental du *Senecio vulgaris*. C'est seulement parmi les Gamopétales tétracycliques à ovaire infère que ce type embryonomique se trouve abondamment représenté et, plus spécialement, dans l'importante famille des Composées dont toutes les espèces se rattachent, apparemment sans exception, à l'archétype du *Senecio*.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) R. WETTSTEIN, *Handbuch der systematischen Botanik*, 1re éd., Leipzig et Vienne, 1901.

(2) E. PERROT, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 8e série, 7, 1899, p. 104.

(3) P. N. SCHURHOFF, *Die Zytologie der Blütenpflanzen*, Stuttgart, 1926.

(4) K. SCHNARF, *Vergleichende Embryologie der Angiospermen*, Berlin, 1931.

(5) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 768.

(6) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1448.

(7) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1825.

(8) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1583; *Embryogénie et Classification*, 4e fasc., partie spéciale : 2e période du système, Paris, 1951.

(9) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 488.

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude de l'évolution testiculaire du Canard domestique soumis très jeune à un éclairement artificiel permanent pendant deux ans.* Note (*) de MM. **Jacques Benoit**, **Ivan Assenmacher** et **Émile Brard**, présentée par M. Robert Courrier.

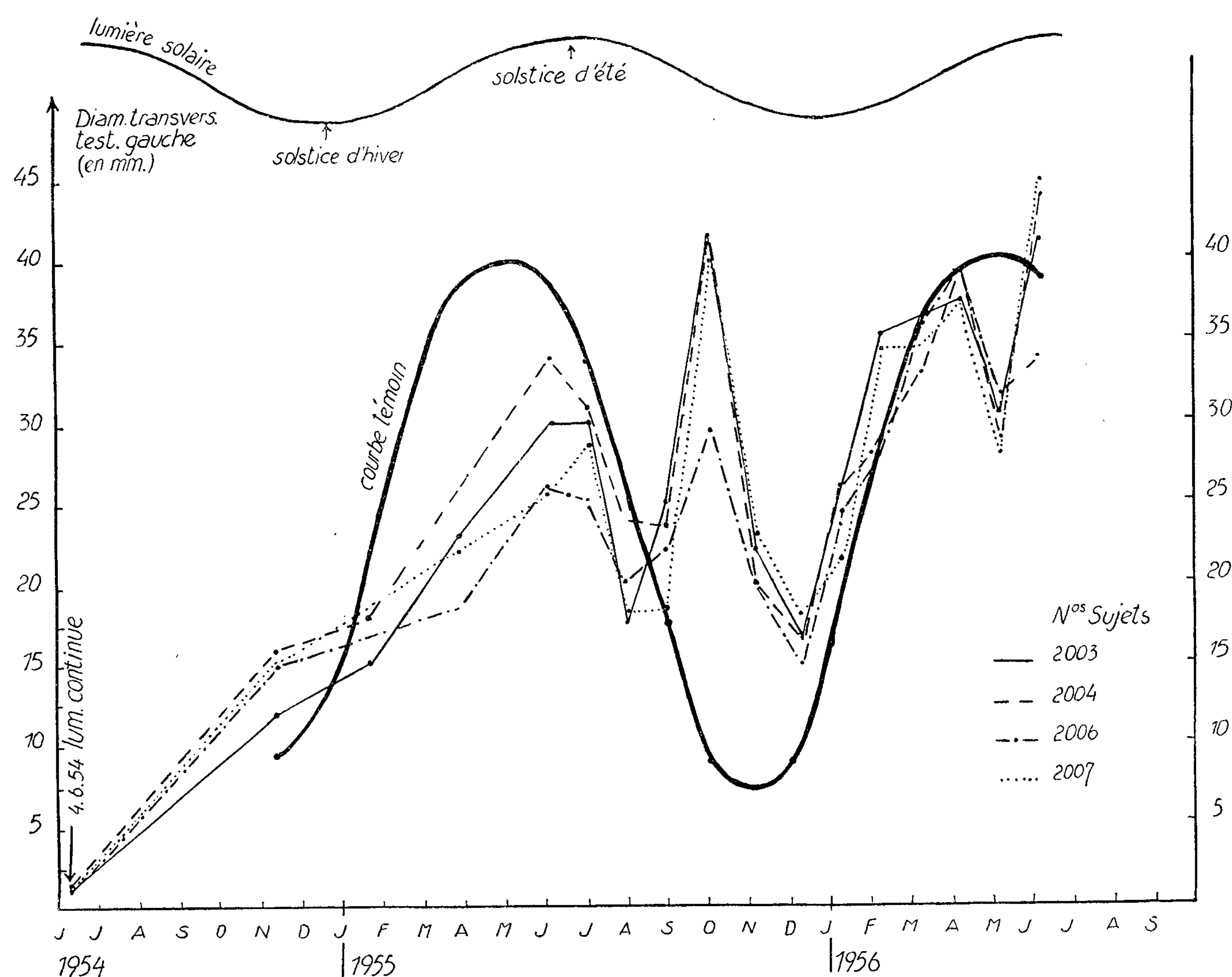
Soumis à un éclairement artificiel permanent octroyé dès l'âge de 18 jours et prolongé pendant deux ans, des canards mâles Pékin ont connu des cycles sexuels importants. Ces cycles sont en général moins amples que ceux de sujets témoins élevés à la lumière du jour, et surtout leur période est courte et irrégulière, tandis que celle des sujets témoins est plus ample et toujours de 12 mois.

Des canards prépubères, âgés de 4 à 6 mois, de même que des canards adultes au repos sexuel saisonnier, soumis à un éclairement artificiel continu, voient leurs organes génitaux se développer jusqu'à atteindre en peu de semaines un développement complet (J. Benoit, 1936). Puis les testicules régressent, malgré la prolongation de l'éclairement, par suite, semble-t-il, de l'installation d'un état réfractaire du complexe hypothalamo-hypophysaire, relais essentiel du réflexe photo-sexuel (J. Benoit, 1937). Cette régression testiculaire consécutive à un éclairement prolongé est-elle définitive ? Première question à laquelle nous avons cherché une réponse.

D'autre part, cette rapide photo-stimulation sexuelle ne peut pas être obtenue chez des sujets très jeunes (J. Benoit, 1936), le commencement de la croissance testiculaire étant limité par un facteur testiculaire et non pas hypophysaire (J. Benoit, 1937). Qu'advient-il du développement génital de canetons soumis très jeunes à un éclairement permanent prolongé ?

Pour répondre à ces deux questions nous avons conduit l'expérience suivante : des canards Pékin de sexe mâle, éclos le 17 mai 1954, furent placés le 4 juin 1954, à l'âge de 18 jours, dans un parc de 2,30 sur 4 m, éclairé 24 h sur 24 par quatre lampes de 200 W chacune. Quatre sujets sont élevés depuis lors dans ces conditions, soit depuis deux ans. L'évolution testiculaire de ces animaux est suivie régulièrement par des radio-

graphies de contrôle et occasionnellement par des laparotomies exploratrices. La figure 1 représente l'évolution dans le temps du diamètre transversal du testicule gauche de ces quatre sujets.



Ce diagramme révèle les faits suivants :

1° Soumis à un éclairement continu depuis l'âge de 18 jours, ces animaux ont atteint un *développement génital complet.* Le développement testiculaire maximum fut atteint à peu près en même temps que celui de sujets élevés à la lumière du jour; mais celui-ci est plus élevé que celui-là.

Ces observations rejoignent celles de Davis (1953) chez le Moineau domestique. Mais elles divergent de celles de A. H. Miller (1948, 1954), de A. Wolfson (1952) et de Vaugien (1952, 1955), qui constatèrent, respectivement chez le Pinson à couronne dorée, le Junco et le Moineau domestique, que, chez des animaux très jeunes, un éclairement artificiel continu empêchait la maturation sexuelle.

2° Ce premier maximum est suivi d'une régression testiculaire. Ainsi s'accomplit un *cycle,* qui se trouve rapidement suivi de plusieurs autres. Le graphique ci-joint montre qu'après deux ans exactement les testicules

atteignent actuellement le maximum de leur quatrième cycle évolutif. Notons qu'à ces cycles testiculaires se superposèrent strictement des cycles du comportement sexuel de ces animaux.

3° Ces cycles sexuels sont très *irréguliers* de durée et d'amplitude, *asynchrones* par rapport aux cycles sexuels des sujets élevés à la lumière du jour.

Notons que Vaugien (1952) observe également que, chez le Moineau domestique, la période d'activité testiculaire déclenchée par la lumière artificielle continue est plus courte que celle d'animaux vivant à la lumière du jour.

Cette observation rejoint celle à laquelle nous a menés l'étude de l'évolution testiculaire de sujets élevés à l'obscurité totale ([1]). Pas plus que l'obscurité permanente, l'éclairement continu n'empêche, dans les conditions de notre expérience, l'apparition et le développement de cycles sexuels. Mais dans les deux cas les cycles ont une durée très irrégulière, de quelques mois seulement. Il apparaît ainsi que c'est à la lumière solaire et à ses variations périodiques annuelles — et non pas à l'intervention d'un mécanisme interne immuable — que semblent dues les caractéristiques particulières des cycles sexuels des sujets vivant à la lumière du jour, à savoir une amplitude plus considérable et une périodicité régulière de 12 mois.

4° L'asynchronisme des cycles sexuels de ces animaux par rapport à ceux de leurs témoins élevés à la lumière du jour contraste avec le parfait synchronisme des quatre sujets entre eux. Ce fait, constaté également chez les sujets que nous élevons à l'obscurité totale, est vraisemblablement dû à des « *facteurs de groupe* », facteurs psychiques résultant de la vie grégaire.

(*) Séance du 18 juin 1956.

([1]) J. Benoit, I. Assenmacher et E. Brard, *Comptes rendus*, 241, 1953, p. 251.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur la stabilité des hormones gonadotropes dans leurs tissus d'origine*. Note de M. **Selmar Aschheim**, présentée par M. Robert Courrier.

Cette communication rapporte brièvement les premiers résultats d'expériences portant sur la stabilité des hormones gonadotropes dans leurs tissus d'origine.

Les hormones gonadotropes se forment :

1° Dans le lobe antérieur de l'hypophyse.

2° Dans le placenta humain et celui de quelques animaux (singes, équidés, par exemple).

En général, on considère les cellules chorioépithéliales, le trophoblaste, comme les cellules de production de ces substances, comme le laboratoire de leur synthèse.

3° Dans les tumeurs malignes contenant du trophoblaste, les chorio-épithéliomes (Marchand) ou trophoblastomes (Hinglais).

a. Chorioépithéliomes à l'occasion ou après une grossesse, molaire ou non molaire.

b. Parties chorioépithéliales de tumeurs malignes primitives d'autres organes, surtout du testicule, mais aussi de l'ovaire, et d'autres localisations (tissu rétropéritonéal). A cette catégorie appartiennent une partie des tumeurs dites « seminomes » ou disgerminomes (R. Meyer) ou chorio-épithélioma ectodermale (Pick).

Méthode. — Pour mettre en évidence les hormones gonadotropes, j'ai utilisé la méthode d'implantation du tissu à examiner en implantant de petits morceaux sous la peau dorsale de l'animal (ratte femelle impubère).

J'ai utilisé le test d'Allen (cellules kératinisées, frottis d'œstrus, après 96 h). Formation de follicules agrandis et de corps jaune, le septième ou huitième jour après l'implantation (examen macroscopique et histologique).

Le premier auteur s'occupant de la stabilité des hormones gonadotropes dans le sang et dans les urines de femmes enceintes dans un but pratique, a été Goroncy en 1931. D'un point de vue de médecin légiste, il se posait la question de savoir s'il était possible de faire un diagnostic rétrospectif de gravidité sur des taches de sang ou d'urine (tache de linge, etc.) au moyen du diagnostic biologique de la grossesse. Goroncy réussissait à obtenir des réactions positives sur les souris, par l'implantation de morceaux de linge, par exemple, comme aussi par des méthodes extractives. Le matériel médico-légal utilisé prouvait donc dans beaucoup, mais non dans tous les cas, la stabilité hormonale, même après plusieurs mois, et Goroncy concluait que sa méthode extractive pouvait dans les cas positifs, apporter une aide à la médecine légale, à condition, disait-il, d'exclure les rares cas de tumeurs chorioépithéliales d'origine testiculaire ou ovarienne.

A l'occasion d'autres recherches, je me suis posé la question de savoir combien de temps l'hormone chorionique gonadotrope est encore décelable dans le placenta inclus dans la paraffine pour examen histologique.

Par hasard, j'ai retrouvé un bloc coulé en 1923, d'un avortement curetté et fixé dans l'alcool; une vieille coupe de 1923 y était jointe; les nouvelles coupes effectuées lui étaient identiques. Il s'agissait de petits morceaux de placenta jeune, les villosités contenaient du glycogène dans l'épithélium chorial (coloration de Best). Une ratte impubère reçut deux coupes déparaffinées sous la peau du dos, une deuxième en reçut douze. Les

frottis vaginaux furent négatifs jusqu'au septième jour. L'autopsie montra alors de petites cornes utérines et de petits ovaires pâles.

J'ai alors dissous le bloc entier dans du toluène, et après traitement à l'alcool et évaporation, j'ai implanté les petits morceaux à deux rattes impubères. Trois ou quatre jours après, les frottis vaginaux furent positifs; une des rattes fut sacrifiée le 5ᵉ jour : utérus petit, ovaires rouges; l'autre ratte fut tuée le 7ᵉ jour : utérus agrandi, ovaires rouges. Les coupes histologiques montraient des corps jaunes. Donc expérience positive chez deux animaux ayant reçu des morceaux de tissu fixé depuis 32 ans.

Cette expérience a une *importance fondamentale*. Elle montre avec certitude que la préparation contient encore, plus de 30 ans après sa confection, des hormones gonadotropes ayant résisté plus ou moins complètement à deux séjours de plusieurs heures dans l'étuve à paraffine à 56°.

Il est donc possible de porter rétrospectivement un diagnostic hormonal dans le cas de tumeurs déjà incluses, sur lesquelles des anatomo-pathologistes ont porté des diagnostics histologiques contradictoires. Dans le cas d'une réaction positive, on peut ainsi affirmer longtemps après, le diagnostic de « chorioépithéliome ».

Nous envisageons surtout les tumeurs testiculaires, plus rarement ovariennes, désignées sous le nom de « seminome » ou « disgerminome ». Dans un certain nombre de cas, l'urine ou le sérum du malade, donnent une réaction biologique positive, l'implantation de la tumeur fraîche fait de même, et pourtant l'examen histologique ne montre aucune participation chlorioépithéliale, ou seulement sur des coupes en série, quelques foyers chorioépithéliaux, d'ailleurs de diagnostic souvent très difficile.

Si on a conservé les blocs histologiques de tels cas, où une réaction biologique avec l'urine ne fut pas effectuée sur le moment, on peut encore vérifier rétrospectivement le diagnostic, par l'implantation positive du tissu fixé, à condition qu'il ait été fixé d'une façon adéquate (alcool, Bouin-alcool, par exemple).

Nous avons déjà vérifié ce fait en cas de chorioépithéliome chez la femme.

Ces recherches sur la stabilité de l'hormone gonadotrope chorionique avaient un but diagnostic. Nous nous sommes intéressés à la stabilité des hormones gonadotropes hypophysaires humaines dans un but thérapeutique, en vue de leur utilisation substitutive sans formation possible d'anticorps. Nos expériences sont encore peu nombreuses.

J'avais reçu en été 1951, quelques hypophyses humaines fixées dans l'alcool absolu. Ce n'est qu'en 1955, plus de trois ans après, que j'ai pu en éprouver le contenu hormonal. Dans un flacon, l'alcool était évaporé et l'hypophyse complètement desséchée. Néanmoins, l'implantation des petites parties de cette hypophyse à plusieurs rattes infantiles fut positive. (œstrus et hyperémie ovarienne). Une deuxième hypophyse, encore recou-

verte d'alcool fut incluse dans la paraffine, des coupes furent faites, puis la paraffine fut redissoute. Implantation de petits morceaux d'hypophyse ainsi fixés à trois rattes impubères. Quatre jours après, test d'Allen positif chez les trois rattes. Le septième jour, sacrifice des animaux : une ratte montre un utérus agrandi, les deux autres, des utérus petits et pâles. Les ovaires sont agrandis et rouges dans les trois cas et montrent tous microscopiquement des corps jaunes.

Les coupes furent également implantées après dissolution de la paraffine. Trois animaux reçurent une coupe, trois autres, trois coupes chacun : cinq animaux ne montrèrent aucune réaction, le sixième (implanté de trois coupes à 7 μ chacune) montra un œstrus le sixième jour et l'autopsie le septième jour, révéla des utérus légèrement agrandis, des ovaires faiblement rouges, et microscopiquement, des corps jaunes.

L'antéhypophyse humaine garde donc son activité gonadotrope après un séjour de trois ans et demi dans l'alcool, même après inclusion dans la paraffine.

Comme nous n'avons pu nous procurer jusqu'ici des hypophyses fraîchement enlevées à un cadavre, nous n'avons pas pu faire des recherches quantitatives sur le contenu hormonal gonadotrope respectif d'hypophyses fraîches et d'hypophyses fixées.

En conclusion, les faits rapportés montrent :

1° qu'il est possible de constater biologiquement, encore après des années, la présence de gonadotrophines dans des tumeurs fixées;

2° qu'il est possible de conserver des hypophyses humaines pendant des années, pour leur utilisation thérapeutique éventuelle.

Nous nous bornons ici à parler d'hormones gonadotropes. Rien n'empêche de penser que la fixation histologique adéquate conserve également l'activité hormonale d'autres organes et tissus. Activité œstrogène androgène, etc. (fixation dans le formol pour les hormones stéroïdes).

PROTISTOLOGIE. — *Types sexuels chez* Paramæcium caudatum; *obtention de souches non conjugantes aux dépens de souches conjugantes.* Note (*) de M. **Émile Vivier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite d'une perturbation dans leur physiologie, perturbation de nature et de causes encore indéterminées, des souches de *Paramæcium caudatum* non conjugantes ont été obtenues à partir de souches normalement conjugantes.

Des différences dans la tendance à conjuguer chez les Ciliés et plus spécialement dans le genre *Paramæcium* ont été signalées autrefois par plusieurs auteurs ([5]), ([10]), ([4]), ([1]). Depuis la découverte par Sonneborn ([8]) et Jennings ([6]) de types sexuels conjugants (fécondation croisée), ces questions alors contro-

versées, ont été laissées de côté : on a considéré qu'il s'agissait de cultures tantôt comprenant au départ un mélange de différents types sexuels, tantôt faites à partir de races présentant ou non des conjugaisons intraclonales (*selfing*).

Cette question est à nouveau évoquée ici. Des souches non conjugantes viennent en effet d'être obtenues à partir de souches conjugant normalement par mélange.

Les stocks de Paramécies proviennent de souches récoltées dans des mares et étangs des départements de l'Allier et du Puy-de-Dôme. En plus de la variété I déjà signalée ([9]), il a été découvert depuis lors des variétés II, III et IV comprenant chacune deux types sexuels conjugants (tableau I).

TABLEAU I.

Variétés et types sexuels conjugants chez P. caudatum.

Variétés		I		II		III		IV	
	Types	A	B	C	D	E	F	G	H
I	A		+						
	B	+							
II	C				+				
	D			+					
III	E						+		
	F					+			
IV	G								+
	H							+	

Le signe + indique les mélanges suivis de réactions.

La méthode de culture est celle qui a été précédemment indiquée ([9]). Les bactéries utilisées comme aliments ont été, d'une part, *Aerobacter aerogenes*, d'autre part, 2 lots de bactéries indéterminées ($bx.1$ et $bx.2$) isolées dans un stade préliminaire à partir de cultures florissantes de Paramécies.

La variété I a été isolée et cultivée ensuite avec $bx.1$; les variétés II, III, IV ont été isolées et cultivées avec $bx.2$. Dans la variété I, des clones A' et B' non conjugants ont été obtenus à partir de clones de types A et B à la suite de repi-

quage et nourriture avec $bx.2$; dans les variétés II et IV, des clones C' et D', G' et H' non conjugants ont été obtenus à partir des clones C et D, G et H, après repiquage et nourriture avec *Aerobacter*.

Les mélanges $A'B'$, $C'D'$ et $G'H'$ effectués dans les conditions qui sont normalement suivies de la conjugaison, ne présentent plus les réactions classiques d'agglomération ni de conjugaison. Néanmoins, les mélanges effectués entre clones non conjugants de type donné et clones conjugants de type complémentaire donnent près de 50 % de conjugaisons, ainsi que l'indique le tableau II relatif à la variété II; il est vérifié en même temps que des conjugaisons intraclonales ne se forment pas dans les clones en expérience.

TABLEAU II.

Résultats (pourcentage d'individus accouplés par rapport au nombre d'individus mélangés) des mélanges entre types complémentaires des souches conjugantes et non conjugantes de la variété II (examen 6 h environ après le mélange).

Types.	C'.	C.
D'	0 à 2 %	45 %
D	45 %	95 %

Comment interpréter ces phénomènes? Un certain nombre de causes peuvent tout d'abord être éliminées.

On pourrait invoquer un changement de type sexuel à la suite de remaniements nucléaires (endomixie, autogamie, conjugaisons intraclonales) qui auraient provoqué la formation des types C et D à l'intérieur d'une population de type C' par exemple. Mais les mélanges CC' et DD' restent absolument sans réactions; donc les clones restent purs, ce qui s'accorde d'ailleurs avec les observations antérieures d'autres auteurs ([3]).

La question de la maturité sexuelle doit également être écartée. En effet, les clones C' et D', G' et H' ont d'abord présenté les réactions normales d'agglutination et de conjugaison par mélange; ce n'est ensuite que progressivement que la réactivité sexuelle a diminué et cessé. Néanmoins il faut tenir compte des conjugaisons intraclonales qui remettent chaque fois la maturité en question. Mais le délai d'obtention de ces conjugaisons intraclonales est toujours plus long que celui nécessaire à l'atteinte de la maturité sexuelle pour conjugaison par mélange. Enfin les clones A' et B' sont cultivés depuis 6 mois, les clones C' et D', G' et H' depuis 3 mois, sans apparition de réactivité sexuelle, alors que la maturité a été obtenue pour les clones conjugants correspondants au bout d'un délai variant de 15 à 30 jours.

La question de l'alimentation paraît davantage à retenir; notons que son entrée en cause nous rapprocherait des conclusions de Chatton et Mme Chatton ([2]): l'obtention des non-conjugants a succédé en effet à un changement de régime. Mais les mélanges $C'D'$, $G'H'$ ont d'abord présenté, avant qu'elles ne cessent,

des réactions normales. Cependant, comme des bactéries étrangères se sont développées dans les tubes de culture, la question n'est pas définitivement tranchée. Au lieu des bactéries zygogènes de Chatton, il s'agirait plutôt de bactéries inhibitrices; ce fait pourrait d'ailleurs s'accorder avec la diminution constatée de la vitesse de multiplication. Seule une méthode de culture rigoureusement aseptique utilisant un aliment monobactérien peut apporter une solution.

Enfin il existe une dernière possibilité, celle mise en évidence par Maupas (7) : le vieillissement des souches, en faveur de laquelle la progressivité de la disparition de la réactivité serait un argument favorable. Cependant on sait combien la notion de dégénérescence sénile a été reconue critiquable ; il semble donc délicat, en l'absence de preuves convaincantes, de mettre en cause ce facteur.

Tous ces faits montrent combien la réactivité sexuelle chez les Paramécies est étroitement liée à la condition physiologique des individus.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) G. H. Ball, *Univ. Calif. Publ. Zool.*, **26**, 1925, p. 385-433.
(2) Chatton et Mme Chatton, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 206.
(3) L. C. Gilman, *Biol. Bull.*, **80**, 1941, p. 384-402.
(4) H. S. Hopkins, *J. exp. Zool.*, **34**, 1921, p. 339-384.
(5) H. S. Jennings *J. exp. Zool.*, **9**, 1910, p. 279-298.
(6) H. S. Jennings, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **24**, 1938, p. 112-120.
(7) E. Maupas, *Arch. Zool. exp.*, **7**, 1889, p. 149-517.
(8) T. M. Sonneborn, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **23**, 1937, p. 378-385.
(9) E. Vivier, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, **80**, 1955, p. 163-170.
(10) L. L. Woodruff, *J. exp. Zool.*, **16**, 1914, p. 237-240.

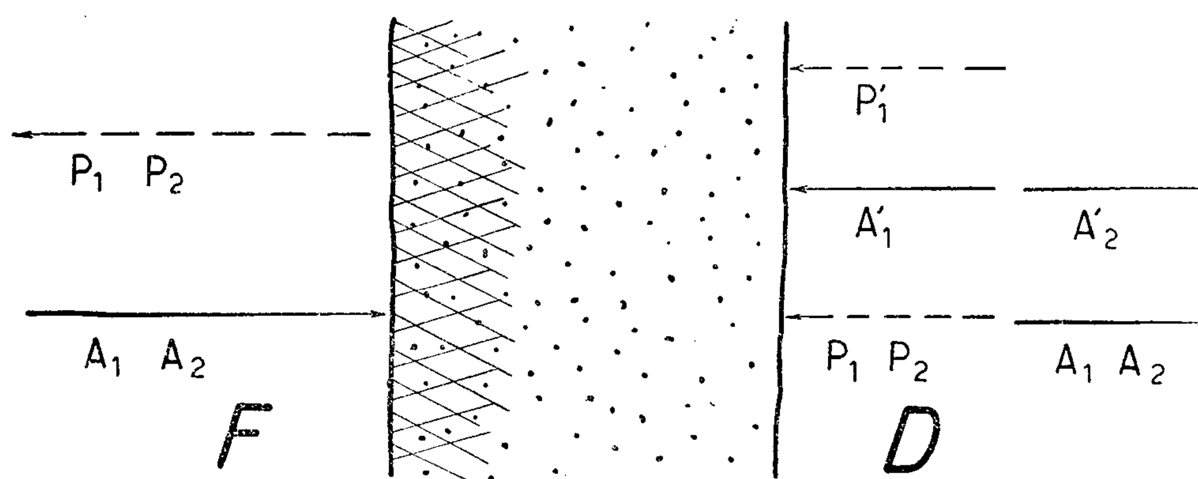
ENTOMOLOGIE. — *Orientation « astronomique » et déterminisme de la direction des grands vols chez* Melolontha melolontha *L.* (*Coléopt. Scarabeidæ*). Note (*) de MM. **Albert Couturier** et **Pierre Robert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des expériences de dépaysement de Hannetons capturés au cours des différents vols, montrent le maintien de la direction dans l'espace et dans le temps et l'existence d'une orientation astronomique. Les grands déplacements des femelles sont des vols stéréotypés (ponte, retour en forêt) dont la direction et le sens ont été déterminés par l'orientation prise au cours du vol préalimentaire.

Nous avons déjà montré qu'au cours des vols crépusculaires, les femelles pondeuses du Hanneton commun (*Melolontha melolontha*) retrouvaient leur direction indépendamment de l'aspect des lieux (1).

Des recherches analogues ont été effectuées en mai 1956 en bordure d'un massif forestier de la plaine d'Alsace dont la limite Ouest constitue le foyer simple de Rouffach (Haut-Rhin) (2), (3), (*fig.*). Les études ont porté

sur les vols pré-alimentaires, sur les vols de ponte et sur les retours en forêt après une première ponte. Dans chaque catégorie, les insectes capturés dans le foyer F ont été transportés à 2 800 m en D de l'autre côté de la forêt, à proximité de la lisière Est, dans un site présentant une situation symétrique de celui d'origine. En face s'étend vers l'Est une vaste plaine où les premiers massifs boisés se trouvent à 3 500 m de distance.



Expériences de dépaysement :
Lâcher en D des Hannetons prélevés dans le foyer F.
Direction des vols : pré-alimentaire (A_1), retour en forêt après ponte (A_2), pontes (P_1, P_2).
Direction prise par des femelles capturées sous filet, au sortir du sol, avant le vol pré-alimentaire (A'_1), et avant le retour en forêt après la première ponte (A'_2).
Direction adoptée par des femelles, prêtes à pondre, récoltées en forêt (P').

1. Des dépaysements ont été effectués au cours des grands vols, c'est-à-dire non seulement à partir des vols crépusculaires classiques, mais aussi pendant les sorties d'ensemble de la matinée. Chaque fois, les insectes conservent la direction d'origine. Ainsi les Hannetons de F qui se dirigent vers la forêt, prennent leur vol de l'autre côté en s'éloignant de celle-ci, c'est-à-dire en allant toujours vers l'Est (A_1, A_2).

Les pondeuses de F partent vers la plaine située à l'Ouest; après le transfert en D, elles continuent à voler vers l'Ouest et pénètrent pour la plupart en forêt (P_1, P_2).

Des masquages opérés de jour ont prouvé que la vue du ciel ou du soleil était nécessaire à une bonne orientation.

Ces expériences mettent en évidence *pour tous les grands vols, le maintien de la direction en dehors de tous repères extérieurs autres que ceux donnés par le ciel.*

2. Des Hannetons des catégories déjà définies ont été récoltés dans le foyer F au cours des vols crépusculaires, puis lâchés le matin en D par beau temps. Dans chaque cas, la plupart des insectes réagissent comme précédemment : ils reprennent leur direction, même si l'opération est réalisée plusieurs jours après la capture. Cette direction est retrouvée malgré un dépaysement dans l'espace et dans le temps, autrement dit

les *Coléoptères qui étaient capturés le soir, après le coucher du soleil, ont été capables le lendemain de reprendre la même orientation en plein jour dans un site inconnu.* Par contre, la ligne de vol change lorsque le ciel est complètement caché par les nuages.

La direction est encore conservée 10 jours après la récolte par des femelles pondeuses maintenues entre temps à une température de + 2°.

Un tel comportement implique l'existence chez *M. melolontha* d'un *sens interne du temps* grâce auquel il peut retrouver sa direction. Cette faculté a reçu le nom d'*orientation astronomique* ([4]), elle a été mise en évidence tout d'abord chez l'Abeille par von Frisch, puis chez diverses Arthropodes (*Talitrus saltator, Talorchestia deshayesei, Arctosa perita*) par Pardi et Papi.

3. L'orientation astronomique joue un rôle important dans le comportement de l'insecte au cours des grands vols. Au sortir de terre, les Hannetons effectuent de nombreuses spires d'orientation avant de se diriger vers la masse sombre la plus élevée au-dessus de l'horizon ([5]), ([6]), ([7]).

Après 10 à 12 jours d'alimentation, les femelles quittent les bois pour aller pondre en terrain découvert. L'observation montre que ce vol s'effectue généralement en sens inverse du vol pré-alimentaire. L'étude d'un site remarquable a fait penser à F. Schneider ([8]), qu'il pouvait s'agir de réactions analogues à celles du retour au gîte des Abeilles et des Fourmis. Quelques expériences ont permis de vérifier cette hypothèse : des mères récoltées en forêt et lâchées dans les champs après quelques jours d'élevage, partent presque toutes selon la direction Ouest habituelle à ce foyer, aussi bien en F à proximité de la lisière Ouest que l'autre côté en D (P'_1). Dans ce secteur, cela les amène à pénétrer dans la forêt qu'elles devraient fuir. La direction est déterminée assez rapidement, elle se trouve être en sens inverse de celle des vols pré-alimentaires.

Après la ponte, les femelles retournent se nourrir sur les arbres. Des pondeuses placées sous filets, ont été reprises au sortir de terre après le dépôt des œufs. Lâchées en F, elles partent à l'Est vers le bois; libérées en D à 250 m en avant de la lisière, elles se dirigent aussi presque toutes, assez rapidement, vers l'Est, c'est-à-dire à l'opposé de la forêt, reprenant le sens choisi au cours du vol pré-alimentaire (A'_2).

Au contraire des mères capturées à leur première sortie du sol et portées au même endroit en D, vont en sens inverse vers la lisière proche après avoir recherché le site préférentiel selon la manière caractéristique des vols pré-alimentaires (A'_1).

Ces dépaysements permettent de comprendre le comportement des Hannetons au cours de leur vie aérienne.

Au sortir de terre, *M. melolontha* se dirige vers un *objet* ([9]) dont il repère la direction. Il peut retrouver ensuite celle-ci, grâce à sa faculté d'orienta-

tion astronomique. A partir de ce moment, les grands déplacements des femelles, liées au maintien de l'espèce, seront des *vols stéréotypés dont la direction a été déterminée par l'orientation prise au cours du vol pré-alimentaire* : le vol de ponte se fera en sens contraire du premier, mais le vol de retour, après le dépôt des œufs, aura lieu dans le même sens. L'orientation au moment de l'envol se fait alors d'après des *stimulisignes* (9) trouvés dans la voûte céleste.

M. melolontha semble faire un grand usage de la faculté d'orientation astronomique dont il est doué, mais celle-ci paraît bloquée sur la direction choisie peu après la première sortie de terre. Il est remarquable de constater l'utilisation extrêmement simple et rudimentaire de ce sens interne du temps, dont on ne connaît pas encore le mécanisme physiologique.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) A. Couturier et P. Robert, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2561.

(2) A. Couturier et P. Robert, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 37, 1951, p. 165.

(3) P. Robert, *Ann. Epiphyties*, 2, 1953, p. 257.

(4) J. Medioni, *Ann. Biol.*, 32, 1956, p. 37.

(5) A. Couturier et P. Robert, *Trans. 9e Int. Congr. Ent.*, 1, 1952, p. 641.

(6) F. Schneider, *Mitteil. Schweiz. Ent. Ges.*, 25, 1952, p. 269.

(7) A. Couturier et P. Robert, *Ann. Epiphyties*, 1, 1955, p. 19.

(8) F. Schneider, *Mitteil. Schweiz. Ent. Ges.*, 29, 1956, p. 69.

(9) Les expressions *objet*, *stimulus-signe*, correspondent à des types différemment évolués de conduite à réaction perceptive tels qu'ils ont été définis par G. Viaud (1950) et précisés par Medioni (4).

ENTOMOLOGIE. — *Anesthésie des Larves d'*Amphimallon majalis *Raz. par* Tiphia morio *F.* Note (*) de M. **Hippolyte Janvier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Beaucoup de Prédateurs paralysent les proies destinées à l'alimentation de leurs larves, tandis que d'autres les immobilisent par un traitement mécanique approprié. Dans les deux cas les proies plongées dans un état de torpeur durable, enfermées dans une cellule, sont incapables de se libérer.

Les relations entre *Tiphia morio* F. et ses proies, les larves d'*Amphimallon majalis* Raz. révèlent une technique différente. Le prédateur soumet la proie à un traitement de plus d'une heure, pendant lequel elle reçoit environ 130 piqûres avec injection de venin. La proie est plongée dans une immobilité complète pendant une heure, temps mis à profit pour la ponte. Porteuse de l'œuf elle est enfermée dans une cavité qui tient lieu de cellule, mais son repos y est de courte durée. Une heure après la ponte, son activité est redevenue normale : elle se livre au forage et à la marche. Les piqûres et le venin reçus ont causé, chez elle, des troubles fonctionnels graves, mais pas de lésion organique.

L'opération commence par une anesthésie profonde, se poursuit par une mise en arcade de la proie, se continue par l'anesthésie superficielle et se termine par la ponte.

Dans les terrains en friche du plateau de Rueil où j'ai pu observer une trentaine de *Tiphia morio* F., les femelles fécondées explorent le sol à la marche et le sondent avec leurs antennes. Elles ne tardent pas à s'enfouir à quelques centimètres de profondeur et parviennent à proximité de cavités où des larves d'*Amphimallon majalis* Raz. continuent leur ascension vers la surface. Leur densité dans le sol fouillé est d'une centaine par mètre carré.

La lutte entre le Prédateur et sa proie présente des difficultés d'observation à cette profondeur, aussi ai-je modifié les conditions de la rencontre en plaçant les larves d'*Amphimallon majalis* et les *Tiphia morio* dans des tubes de verre de deux centimètres de diamètre, remplis de terreau. Les larves s'y creusent bientôt une loge où elles reposent. J'introduis alors une femelle de *Tiphia* récemment fécondée, qui peu à peu, se dirige, à travers les miettes, vers la cavité occupée par une larve. Parvenue à un centimètre de distance, elle fait une pose : ses antennes seules sont animées de vibrations rapides. Pendant cet arrêt la larve entre en agitation : exécute quelques culbutes sur place, puis tente de fuir, ébranle et disloque les parois de sa cavité et se trouve à découvert devant la prédatrice.

Campée sur ses pattes, les antennes vibrant par transes, soulevée et parfois refoulée par les brusques poussées de la larve, la *Tiphia* prend position et d'un bond saute sur le thorax de la proie, s'y cramponne avec ses tarses. Elle saisit entre ses mandibules un bourrelet dorsal tandis que son extrémité abdominale glisse vers la région sternale, entre les pattes intermédiaires et que l'aiguillon pénètre profondément dans les tissus. De violentes contractions musculaires projettent la proie en avant, puis par côté, mais la prédatrice se tient solidement agrippée et son aiguillon demeure en place jusqu'à la fin des contractions. Après une minute de lutte la proie tombe sur le flanc. Ce premier coup d'aiguillon produit chez elle une anesthésie profonde et abolit les grandes contractions musculaires.

La *Tiphia* marche sur le corps de sa victime, la palpe de ses antennes, lui pince la peau entre ses mandibules et lui tire sur les pattes. Des tremblements et des frissons répondent à ces excitations. La proie accuse une sensibilité et des réflexes superficiels évidents. Ces plages épithéliales qui frissonnent et ces pattes qui tremblent semblent poser un grave problème à la prédatrice.

Elle se met à creuser deux petites cavités rapprochées l'une de l'autre, en dessous de la proie, puis lui pincant le thorax entre ses mandibules elle la soulève. Par quelques tractions sur la peau et sur les pattes elle amène la tête dans une des cavités. Elle soulève ensuite l'abdomen et l'implante dans l'autre. Elle parvient enfin après de multiples efforts à dresser la proie verticalement,

comme une arcade, à lui donner un équilibre stable et à se ménager autour un espace suffisant pour se déplacer en tous sens.

Montée sur la proie au sommet de l'arcade elle se boucle sur le sixième segment abdominal, pince entre ses mandibules un repli épithélial, garde ses antennes au repos et en extension et l'extrémité de son abdomen palpe longuement le pli tergo-pleural, enfin l'aiguillon pénètre légèrement dans le tiers postérieur du segment. Pendant 2 s l'aiguillon demeure en place, puis elle le déplace vers l'avant, tâtonne un instant et le plonge superficiellement dans le tiers moyen où il demeure 2 s environ. L'aiguillon poursuit son déplacement vers l'avant et s'arrête sur le sixième stigmate abdominal. Il y pénètre et y demeure 3 s. Ces trois piqûres superficielles, de courte durée, mettent fin aux frissons épithéliaux de la région traitée.

La prédatrice se courbe alors sur le cinquième segment abdominal et lui applique le même traitement. Successivement elle effectue trois piqûres superficielles sur chacun des autres segments jusqu'au thorax. Là elle examine les pattes qui tremblent par intermittence. Un coup d'aiguillon est appliqué sur le tiers postérieur du troisième segment thoracique, puis l'aiguillon glisse tout le long de la patte postérieure, piquant légèrement le fémur en deux points, le tibia et les tarses chacun vers leur milieu. L'aiguillon remonte vers le pli tergo-pleural, s'y implante par deux fois, d'abord sur le tiers moyen et ensuite sur le tiers antérieur. Le second segment thoracique reçoit deux piqûres dans le pli tergo-pleural : une à l'arrière et une à l'avant et la patte intermédiaire est piquée légèrement une fois, au fémur, au tibia et aux tarses.

Le premier segment thoracique reçoit un traitement identique au second, avec un supplément de trois piqûres sur le bord antérieur en direction de la ligne médio-dorsale. Le stigmate thoracique situé sur le tiers antérieur est piqué de la même façon que les stigmates abdominaux.

La *Tiphia* se rapproche de la face ventrale de sa proie, introduit l'extrémité de son abdomen dans le pli sterno-pleural, un peu en avant de la première patte et là elle effectue une piqûre légère. Une autre est donnée sur le bord antérieur, près de la ligne médiane. Une troisième prend place à la base de la patte antérieure en bordure postérieure du segment. Le second et le troisième segments thoraciques reçoivent chacun une piqûre antérieure et une piqûre postérieure, toujours dans le pli sterno-pleural. Quant aux six segments abdominaux, ils reçoivent, de proche en proche, trois piqûres chacun à peu près équidistantes et dans le pli mentionné.

Avec son retour sur le sixième segment abdominal, la *Tiphia* achève la série des piqûres superficielles correspondant à un côté de la proie. Elle oriente alors son abdomen vers le côté demeuré indemne et le traite comme celui qu'elle vient d'achever. Au total, l'anesthésie superficielle exige environ 130 coups d'aiguillon effectués en des positions symétriques par rapport à l'axe médian du corps; ces piqûres embrassent une double région latérale, étendue du sixième segment

abdominal au premier segment thoracique. C'est sur une longueur de neuf segments et aux points d'insertion des muscles tergo-pleuraux, sterno-pleuraux et tergo-sternaux que la prédatrice instille son venin à dose réduite. L'examen qui suit la dernière piqûre ne provoque aucun réflexe chez la proie.

Pour la ponte la *Tiphia* se place sur la proie entre le quatrième et le cinquième segment abdominal. Cramponnée sur le flanc elle fait osciller comme un pendule son abdomen, dont l'extrémité touche alternativement les segments thoraciques et les segments abdominaux. Peu à peu elle réduit l'amplitude des oscillations et l'abdomen s'immobilise dans le pli ventral qui sépare le quatrième segment du cinquième. L'oviscapte étend une sécrétion visqueuse sur la peau de la proie couvrant une surface inférieure à 1 mm². Sur cette substance elle pond l'œuf, blanchâtre, long de 1 mm avec un diamètre maximum de 0,5 mm. Des pulsations abdominales bien rythmées accompagnent la ponte. Quand après 12 à 15 mn de pose la *Tiphia* se redresse pour contempler une dernière fois sa proie et clôturer la brèche ouverte dans la paroi de la cavité, l'œuf apparaît fixé sur un onglet semi-enveloppant qui adhère solidement à la peau de la larve.

Pendant 40 mn, 60 peut-être la proie demeure immobile, puis quelques contractions musculaires profondes se propagent du dernier segment abdominal vers la tête. Elles se suivent de plus en plus rapprochées et leur ampleur augmente. Le forage et les culbutes apparaissent et la proie se déplace à travers la terre meuble sans difficulté. Avec des alternances de repos dans une loge transitoire et des déplacements à courte distance l'incubation se prolonge pendant 30 jours.

Quinze jours après sa naissance la jeune larve de *Tiphia morio*, longue de 3 mm se tient toujours dans le pli intersegmentaire où elle est née. La proie qui la porte passe par des phases de grande agitation qui ne semble pas l'incommoder. Sa tête enfouie dans le pli ventral, elle demeure solidement fixée sur l'onglet collé à la peau.

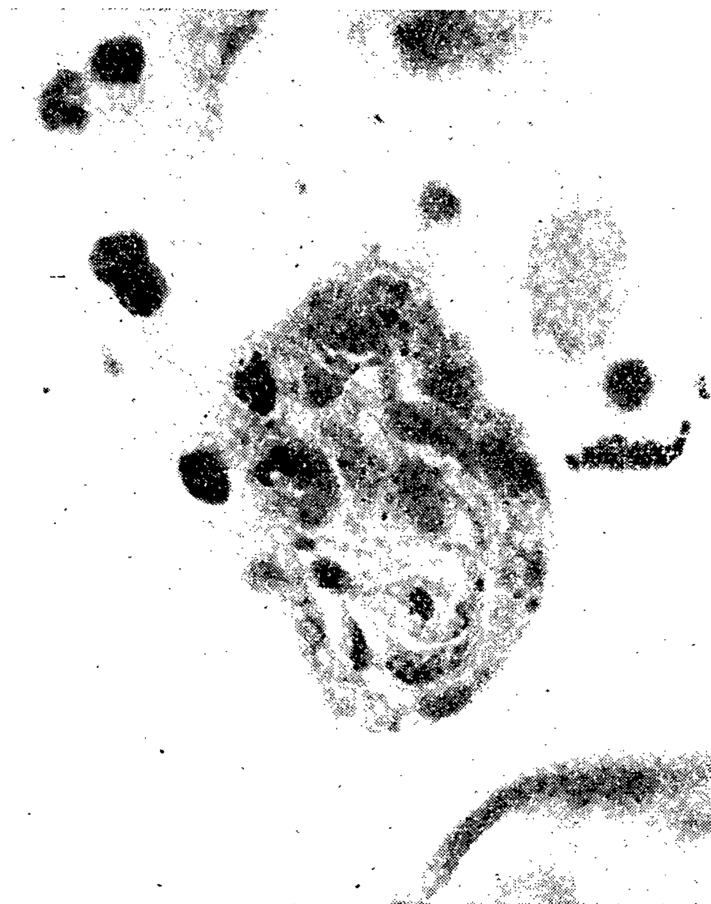
(*) Séance du 18 juin 1956

PATHOLOGIE DES INSECTES. — *Origine histologique des tumeurs mélaniques héréditaires de la drosophile*. Note de M. **Sabbas Ghelelovitch**, présentée par M. Émile Roubaud.

Dans les tumeurs héréditaires de la drosophile on peut distinguer deux sortes de cellules : des cellules polygonales et des cellules fusiformes. Les unes et les autres sont d'origine hémocytaire.

Malgré le nombre déjà assez considérable de travaux consacrés à l'étude des formations tissulaires anormales qui sont héréditaires dans certaines

souches de la drosophile, leur origine histologique est restée encore obscure. Deux hypothèses principales ont été proposées pour son explication. Certains auteurs ont supposé que ces formations provenaient de la multiplication anormale des cellules des disques imaginaux, d'autres ont cru pouvoir rapprocher les cellules qui composent les tumeurs, des cellules sanguines de la larve. C'est cette dernière hypothèse qui a été récemment défendue par Oftedal (1953) (1) et c'est celle qui rallie actuellement les suffrages de la plupart des chercheurs. Tous ceux qui se sont préoccupés, jusqu'à présent, de la question de l'origine des cellules tumorales de la drosophile, ont basé leurs déductions uniquement sur l'étude histologique des larves de différents âges; aucun d'entre eux n'a essayé de vérifier l'hypothèse expérimentalement.



L'aspect et l'évolution histologique des tumeurs sont, à peu de chose près, les mêmes chez les larves de différentes souches tumorales. Sur les coupes de jeunes tumeurs, on peut généralement distinguer deux sortes de cellules : les unes plus ou moins polygonales ou arrondies, les autres nettement fusiformes.

L'importance relative de ces deux catégories cellulaires peut être assez variable et dépend de la constitution génétique des larves.

A un stade plus avancé de l'évolution de la tumeur, un pigment noir commence à se déposer dans ses cellules. En même temps s'installe une dégénérescence cellulaire. La dégénérescence et la pigmentation gagnent peu à peu la tumeur entière, de sorte que chez l'adulte, celle-ci ne contient pratiquement plus de cellules.

Aucune relation spatiale constante, entre un tissu déterminé de la larve et les ébauches tumorales, ne peut être constatée. Ces dernières apparaissent, le plus fréquemment, aux endroits de l'accumulation des cellules sanguines, c'est-à-dire dans la partie postérieure du corps de la larve et au voisinage du vaisseau dorsal. Ce fait, ainsi que l'aspect morphologique et les dimensions des cellules tumorales, rend l'hypothèse de l'origine hémocytaire de celles-ci plausible.

J'ai donc voulu vérifier expérimentalement cette hypothèse en mettant à profit la propriété des hémocytes de phagocyter les particules étrangères introduites dans le corps de l'insecte, propriétés qui devraient permettre de marquer ces cellules et de les distinguer ainsi des autres cellules de la larve.

J'ai injecté dans la cavité générale des larves de ma souche tumorale *tu vg bw* (2) une suspension d'encre de Chine dans l'eau physiologique et j'ai fixé ces larves quelques heures après leur inoculation. Sur les coupes histologiques, on voit que les cellules sanguines des larves inoculées sont bourrées de particules d'encre phagocytées. L'encre de Chine se retrouve également dans les cellules de la tumeur, mais non dans aucun autre tissu larvaire. La figure ci-contre représente une microphotographie ($\times$ 670) de la section d'une jeune tumeur, chez une larve âgée de 75 ± 2 h et fixée 5 h après l'inoculation d'encre de Chine.

Aussi bien les cellules polygonales que les cellules fusiformes de la tumeur sont douées du pouvoir de la phagocytose et elles partagent cette propriété avec les cellules sanguines, à l'exception de toutes les autres cellules de la larve.

Cette constatation permet de conclure à l'existence d'une parenté entre les cellules tumorales et les hémocytes et confirme ainsi l'hypothèse de l'origine hémocytaire des tumeurs de la drosophile.

(1) *Z. indukt. Abstamm. Vererblehre*, **85**, 1953, p. 408-422.
(2) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1600.

GÉNÉTIQUE. — *Coopération de deux mutants d'un bactériophage pour la lysogénisation.* Note de M. **Dale Kaiser**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le bactériophage du type sauvage λ^+ lysogénise *E. coli* avec une probabilité de 0,3. La lysogénisation par les mutants *CO* et *C* de λ^+ est faible ou nulle. Lorsque, cependant, on réalise une infection simultanée par *CO* et *C*, une proportion élevée des bactéries devient lysogène. La cinétique de cette coopération est étudiée et on propose une interprétation du phénomène.

Lorsqu'une culture de bactéries sensibles est infectée par un bactériophage tempéré, une fraction se lyse en produisant des phages, alors

que l'autre survit et devient lysogène. La nature des facteurs qui interviennent dans l'évolution du système bactérie-phage vers la réponse productive, c'est-à-dire vers la phase végétative, ou vers la lysogénisation, c'est-à-dire vers le prophage, n'est pas connue, non plus que le nombre d'étapes de chacun des processus. On sait seulement que la réponse du système est influencée par divers agents physiques ou chimiques qui modifient le métabolisme microbien (1), (2).

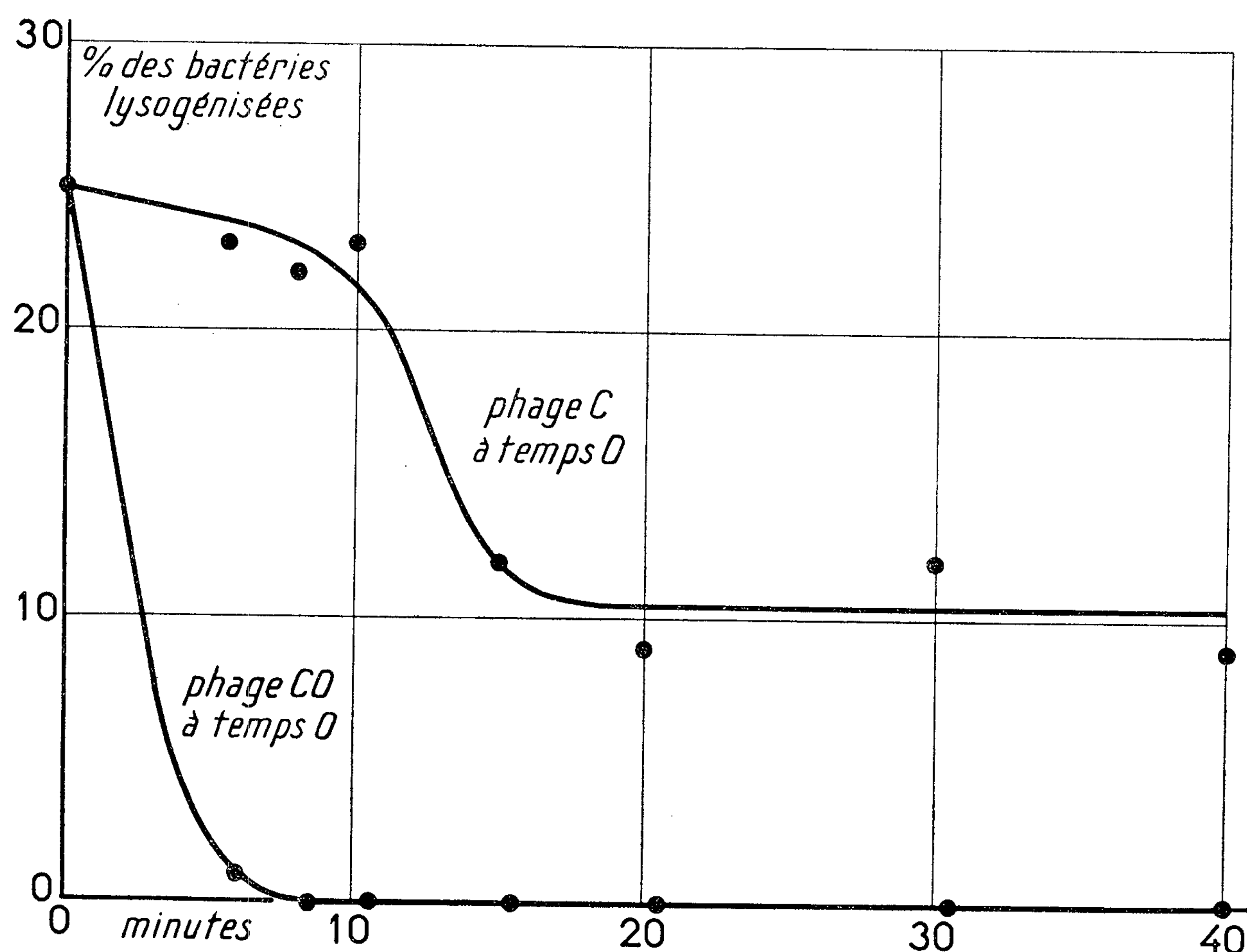
Dans des conditions expérimentales données, le bactériophage λ^+, type sauvage formant des plages troubles, lysogénise environ le tiers des bactéries (*Escherichia coli* K 12-112) infectées. Deux mutants différents, *CO* et *C*, donnant des plages claires, ont été isolés à partir du phage λ^+. *CO* lysogénise avec une fréquence de 10^{-4}. On n'a pas trouvé de lysogènes parmi les bactéries survivant à l'infection par *C* : la fraction de bactéries lysogénisées par *C* est nulle ou, en tous cas, inférieure à 10^{-5}. Cependant, lorsque les bactéries sont infectées simultanément par les deux phages *CO* et *C*, 25 % deviennent lysogènes. Un phénomène analogue a déjà été décrit pour des mutants du phage A de *Salmonella typhimurium* (3). Il y a, dans un cas comme dans l'autre, *coopération* des deux phages pour la lysogénisation.

Les clones issus des bactéries lysogènes formées dans ces conditions produisent, après induction, les deux phages *CO* et *C* en proportions à peu près équivalentes; ceci veut dire qu'elles portent les deux prophages *CO* et *C*. La coopération n'est donc pas due à une recombinaison génétique des deux phages infectants.

Pour analyser la coopération, nous en avons suivi la cinétique. Une culture de *E. coli* 112 en voie de croissance exponentielle a été divisée en deux parties. A temps zéro, l'une est infectée avec le phage *CO*, l'autre avec le phage *C*. Puis, à temps variable, les bactéries infectées par *CO* et *C* sont surinfectées respectivement par *C* et *CO*. A la 70e minute, tous les échantillons sont dilués et étalés, et le nombre de bactéries lysogènes déterminé par la méthode de la triple couche (4). Les résultats d'une expérience typique sont donnés dans la figure 1. On voit que les bactéries infectées par *CO* et *C* à temps zéro se comportent comme si elles avaient été infectées par le type sauvage λ^+. On voit aussi que les bactéries infectées, d'abord avec *C*, puis 6 à 40 mn après avec *CO*, donnent environ dix fois plus de lysogènes que si l'infection est faite dans l'ordre inverse.

Cette expérience peut être interprétée en admettant l'existence de deux étapes au cours de la lysogénisation. Le type sauvage λ^+ pourrait effectuer les deux étapes; le mutant *C* pourrait déclencher la phase 1, mais non la phase 2; le mutant *CO* la phase 2, mais non la phase 1. Les bactéries infectées avec le phage *C* seul effectueraient ainsi l'étape 1 seulement et atteindraient un état « intermédiaire » (5), l'étape 2 n'étant effectuée

qu'après surinfection par *CO*. En tous cas, en l'absence d'infection par *CO*, elles évoluent lentement vers la réponse productive. Cette évolution est, on le comprend, plus rapide chez les bactéries infectées avec *CO* seul,



En ordonnées : pourcentage des bactéries infectées lysogénisées; en abscisses : temps auquel a été ajouté le phage *C* ou *CO* aux bactéries préalablement infectées respectivement par le phage *CO* ou *C*.

qui ne peuvent effectuer l'étape 1. Il n'est pas possible de dire actuellement si les deux étapes dont nous postulons l'existence correspondent à des modifications du matériel génétique du bactériophage ou à des modifications de la bactérie infectée.

On sait que la capacité de lysogéniser est gouvernée par plusieurs gènes du bactériophage (6). Les données concernant la coopération montrent que certains de ces gènes interviennent dans des processus différents et vraisemblablement successifs. La lysogénisation, c'est-à-dire la fixation du matériel génétique du phage tempéré sur le récepteur chromosomien de la bactérie, est donc un phénomène complexe mais accessible à l'expérimentation.

(1) M. Lieb, *J. Bact.*, 65, 1953, p. 642.

(2) A. Lwoff, A. Kaplan et E. Ritz, *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 127; G. Bertani et S. Nice, *J. Bact.*, 67, 1954, p. 202.

(3) M. Levine, *Genetics*, 55, 1955, p. 582.

(4) D. Kaiser, Manuscrit en préparation.

([5]) Il est possible que les bactéries infectées par *C* et supposées dans l'état intermédiaire, correspondent aux bactéries contenant le « préprophage » tel que l'a défini M. Lieb ([1]).

([6]) F. JACOB et E. L. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 653.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur la tranformation photochimique de l'acide ascorbique en solution aqueuse*. Note (*) de M. **Pierre Douzou** et Mme **Denise Gallon**, présentée par M. René Fabre.

L'étude de la transformation qui résulte de l'absorption sélective, par l'acide ascorbique, des radiations ultraviolettes centrées sur 2 537 Å impose les conditions expérimentales suivantes : la sélection rigoureuse qui élimine les radiations actives sur l'eau, ainsi que l'utilisation de solutions aqueuses

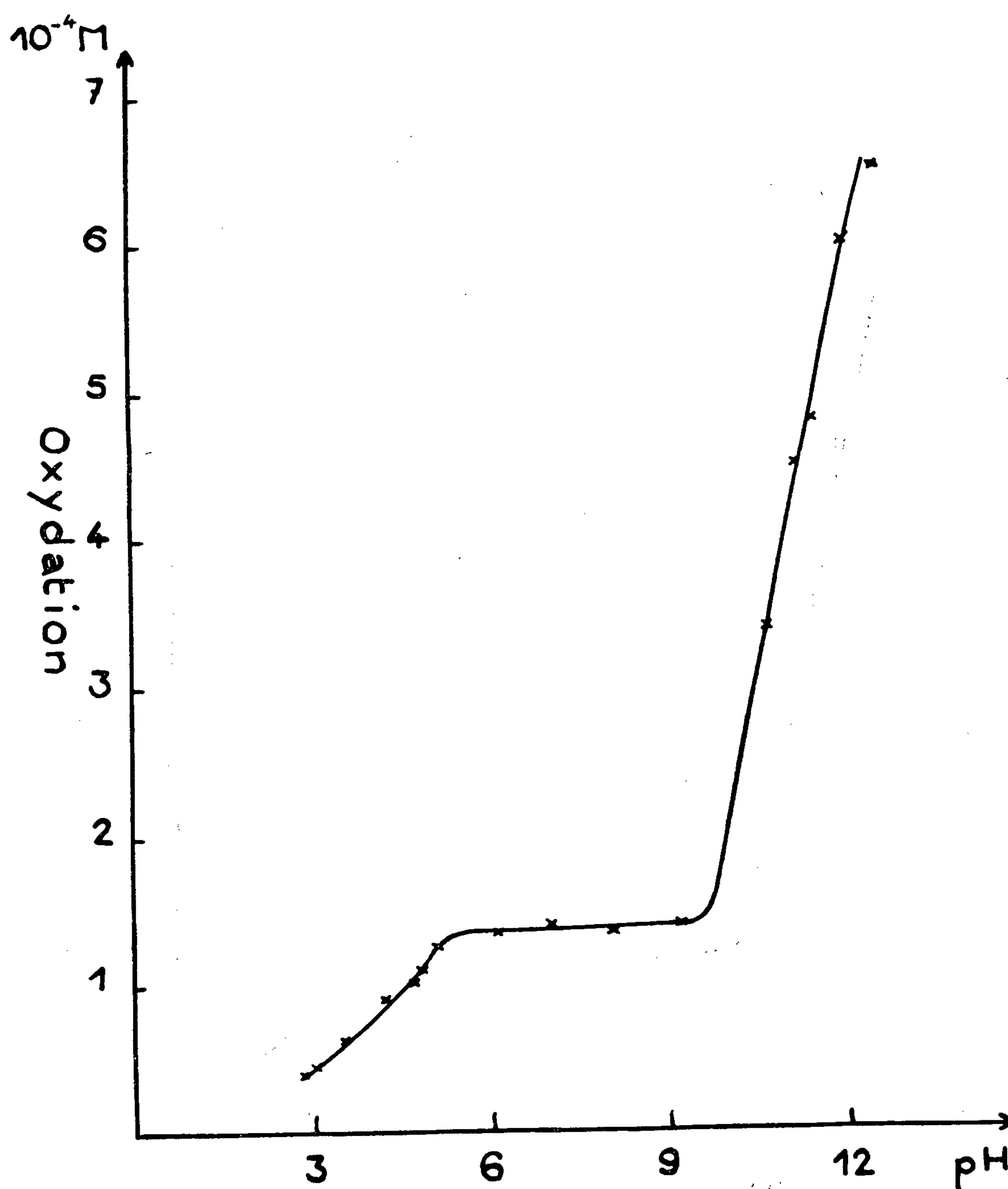


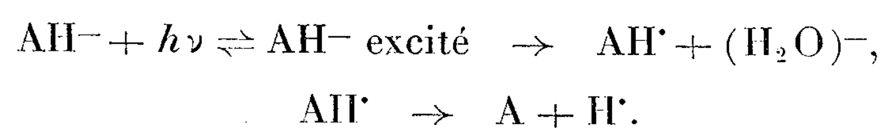
Fig. 1.

dépourvues de traces de métaux lourds, de systèmes stabilisants et tampons dont la présence dissimule la transformation spécifiquement photochimique.

En opérant de surcroît un dégazage préalable, on a enregistré les résultats que voici :

1. L'acide ascorbique AH_2 n'est transformé par les radiations qu'il absorbe que s'il se trouve sous la forme ionique AH^-. C'est donc la valeur du pH qui détermine transformation et rendement (*fig.* 1) selon des normes identiques à celles des courbes de virage spectrophotométriques de l'acide ascorbique [1]. On a vérifié que la transformation aboutit à l'acide déhydroascorbique et ne dépasse pas ce stade.

2. Il semble que l'on doive ainsi formuler le mécanisme de l'oxydation :



$$AH^- + h\nu \rightleftharpoons AH^- \text{ excité} \rightarrow AH^{\cdot} + (H_2O)^-,$$
$$AH^{\cdot} \rightarrow A + H^{\cdot}.$$

En effet, le radical $AH^{\cdot}$ ne peut retourner à l'état initial comme en témoignent : le peu d'influence de la polymérisation d'acrylonitrite sur le rendement, ainsi que la diminution de celui-ci lorsqu'au cours de la photolyse

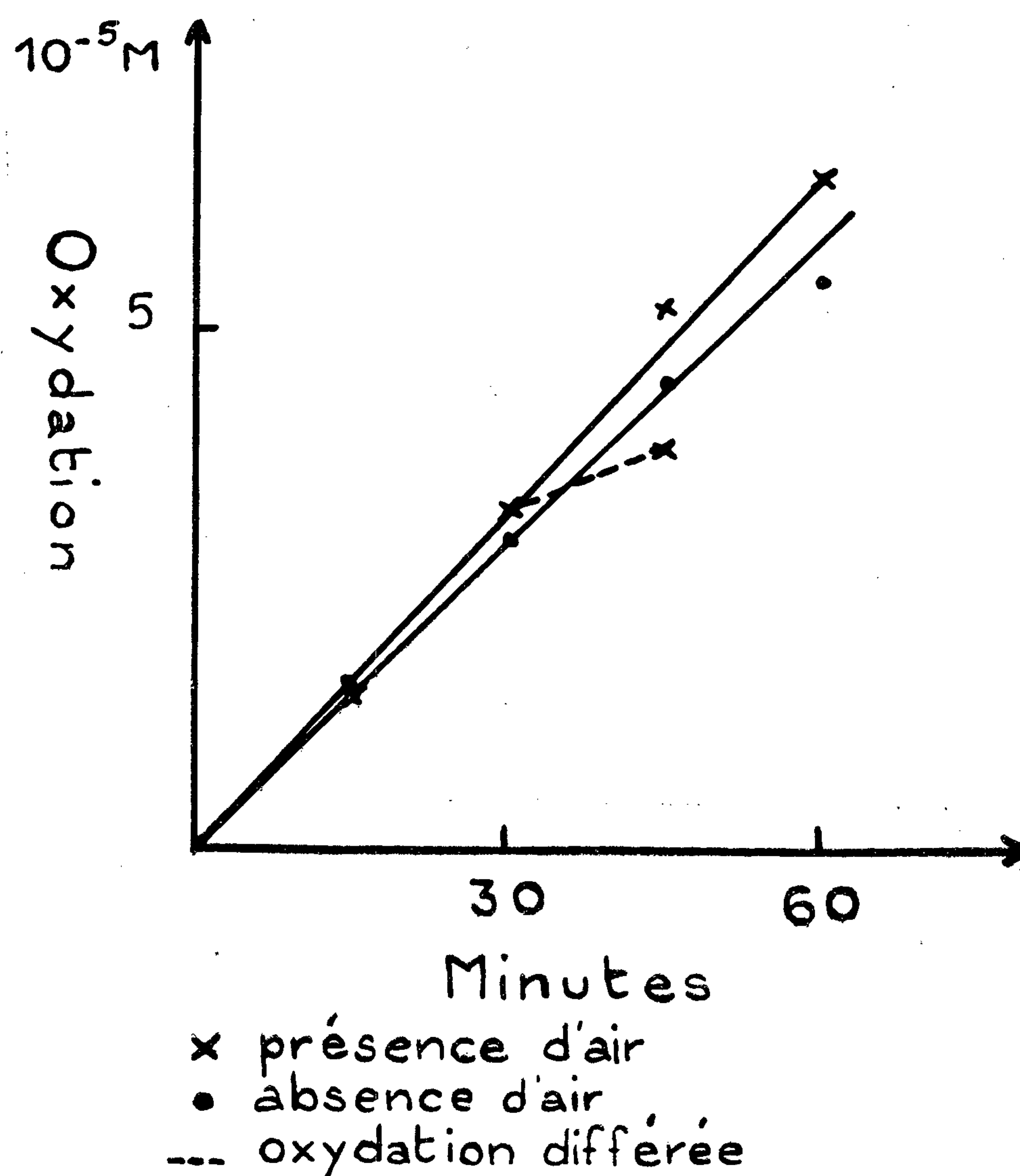


Fig. 2.

de l'eau, un barbottage de gaz hydrogène favorise la réaction :



$$H_2 + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + H^{\cdot}.$$

En présence d'air, l'allure et le rendement de la transformation par absorption sélective sont peu affectés : la figure 2 rapporte les valeurs obtenues en l'absence et en présence d'air à pH_4 et pour des concentrations 10^{-3} M en acide ascorbique.

Il semble qu'on doive admettre la réaction $AH^{\cdot} + O_2 \rightarrow AHO_2^{\cdot}$. Pour d'évidentes raisons structurales ce radical est instable. C'est à cette instabilité qu'on doit l'oxydation différée qu'on observe ainsi que la formation de H_2O_2 aussi bien en radiochimie qu'en photochimie (et au cours de l'auto-oxydation de l'acide ascorbique).

Différentes expériences utilisant la photolyse de l'eau en vue d'oxyder l'acide ascorbique démontrent que les atomes $H^{\cdot}$ et les radicaux $HO_2^{\cdot}$ jouent un rôle identique vis-à-vis du radical $AH^{\cdot}$ irréversible et instable, ces résultats expliquent entre autres pourquoi la présence d'oxygène influe si peu sur le rendement au cours de l'absorption sélective.

Le radical peroxyde $AHO_2^{\cdot}$ a déjà été envisagé par Barr et King au cours d'irradiations par les rayons γ [2]. Sa réactivité, mise en évidence par l'expérimentation photochimique a incité l'un de nous à l'utiliser à des fins de synthèse.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) M. Vacher et D. Faucquembergue, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 9, 1949, p. 1419.

(2) N. F. Barr et C. G. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 303.

RADIOBIOLOGIE. — *Réduction indispensable de la dose de tolérance recommandée par la Commission Internationale de Protection Radiologique.* Note de M. **Pierre-Octave Robert**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La dose de tolérance recommandée au Congrès de 1953 conduit à une dose cumulative annuelle de 15 rœntgens et à une dose cumulative en 30 ans de 450 rœntgens.

La dose annuelle est la dose génétiquement dangereuse en 30 ans; la dose en 30 ans serait 50 % mortelle (absorbée en 24 h), et provoquerait en 30 ans un raccourcissement de la vie de 3 à 8 ans.

Au moment où dans le Monde entier et en France en particulier, les centrales nucléaires vont bénéficier d'un essor considérable; la protection du personnel pose un problème de la plus grande importance.

A. *Les doses de tolérance :*

a. La dose de tolérance primitivement admise était de 0,1 rœntgen par jour de travail [1].

b. Au congrès de Londres de 1950 *et au congrès de Copenhague de* 1953, *la Commission Internationale de Protection Radiologique a ramené la dose de tolérance à* 0,3 *rœntgen par semaine à l'air libre, soit* 0,06 *rœntgen par jour de travail.*

B. *La dose cumulative annuelle et la dose cumulative pour une génération de* 30 *ans :*

Nous allons déterminer ces doses en admettant que la dose de tolérance est atteinte quotidiennement.

Nous reconnaissons que, dans les Centres d'Études Nucléaires, cette dose de tolérance n'est atteinte que rarement, mais il arrive aussi qu'elle soit dépassée accidentellement.

Mais, par contre, au voisinage des piles atomiques expérimentales et des réacteurs nucléaires de recherches, il faut considérer que le personnel qui contrôle la marche, les chimistes et les physiciens qui effectuent des travaux, peuvent être soumis journellement à une dose qu'ils croient à tort être une dose de sécurité.

C'est pourquoi nous avons considéré comme de notre devoir de dresser le tableau suivant :

		Dose cumulative					
		par année de			pour 30 ans		
par jour.	par semaine.	50 sem.	48 sem.	40 sem.	50 sem.	48 sem.	40 sem.
0,06 r	0,3 r	15 r	14,4 r	12 r	450 r	432 r	360 r

C. *Que représentent ces doses cumulatives ?*

1° *La dose cumulative en* 30 *ans, de l'ordre de* 400 *rœntgens, représente la dose qui serait* 50 % *mortelle, si elle était absorbée en* 24 *h dans la zone contaminée par une bombe atomique. La même dose cumulative en* 40 *ans représente la dose* 100 % *mortelle dans les mêmes conditions.*

2° *A titre de comparaison, précisons que, pour une période de* 30 *ans les sources naturelles du sol et les rayons cosmiques fournissent une dose cumulative de* 3 *rœntgens au niveau de la mer.*

Exceptionnellement, les habitants du Tibet, où le bombardement cosmique est plus intense, bénéficient d'une dose cumulative de 5 rœntgens pour une génération de 30 ans.

3° *La comparaison avec les explosions expérimentales de bombes atomiques.*

La Commission de l'Énergie Atomique Américaine (U. S. A. E. C.) a établi que la quantité totale de radiation reçue par les Américains du fait de toutes les explosions nucléaires était à la date du 15 février 1955 de 0,1 rœntgen, ceci pour un total de 50 bombes diverses réparties sur 4 ans.

Enfin précisons que, *si les essais atomiques devaient durer encore pendant* 30 *ans au même rythme, un Américain moyen recevrait environ* 0,75 *rœntgen supplémentaire.*

Que représentent ces 0,75 rœntgens en comparaison des 400 rœntgens de tolérance cumulative ?

D. *Les effets génétiques :*

Divers documents américains et anglais font état des travaux du Docteur H. J. Muller un des généticiens les plus éminents, qui considère que la multiplication par deux du taux de mutation des gènes de génération en génération peut entraîner des effets désastreux.

Le Docteur H. J. Muller pense qu'il convient de limiter la dose reçue au quart de la dose qui double le taux de mutation.

Le Laboratoire de l'U.S.A.E.C. à Oak Ridge a fait des déterminations de la dose de doublement pour les souris et les expériences réalisées portent à croire que cette dose est de 50 rœntgens.

On a cru pouvoir extrapoler à l'Homme, malgré les incertitudes que comporte cette extrapolation du fait des variations d'un gène à l'autre.

Le Docteur H. J. Muller a donc abouti à une dose maxima par génération de 12,5 *rœntgens.*

Cette dose est précisément de l'ordre de grandeur de la dose qui serait reçue en une année par un opérateur qui absorberait journellement la dose de tolérance.

Quels effets obtiendra-t-on alors au bout de 30 ans ?

E. *Les effets sur la longévité :*

Il est certain que des estimations d'un tel ordre ne peuvent être qu'assez aléatoires, puisque basées sur des méthodes statistiques assez discutables.

Des études statistiques basées sur des évaluations de la mortalité (due à toutes les causes possibles) ont été effectuées par le Docteur Hardin Jones à Berkeley et le Docteur K. Z. Morgan à Oak Ridge, d'une part sur une population exposée, et d'autre part sur une population non exposée. Elles donnent des résultats concordants à un facteur 2 près.

Le résultat de cette estimation est que, si la dose de radioactivité est donnée uniformément pendant une longue période, la durée de la vie escomptée est raccourcie, d'après l'une de ces références de 3 jours par rœntgen, d'après l'autre de 6 jours par rœntgen.

En se livrant à un calcul élémentaire on aboutit, pour la dose cumulative en 30 ans de 450 rœntgens à un raccourcissement de 1350 à 2 700 jours, pour la dose de 360 rœntgens à un raccourcissement de 1080 à 2160 jours, soit en définitive à un *raccourcissement de la vie de* 3 *à* 8 *ans pour les doses ci-dessus précitées* (exactement 2,97 et 7,5 ans, l'incertitude sur les chiffres de base nous ayant conduit à arrondir à 3 ans et 8 ans).

Remarquons que ces chiffres sont relatifs à une dose de radiation très faible, de l'ordre de celle produite par les explosions expérimentales.

Or le pourcentage de mortalité croît plus vite que la dose.

Conclusion. — *La dose de tolérance figurant sur les recommandations de la Commission Internationale de Protection Radiologique est beaucoup trop considérable*, et elle peut présenter, pour le personnel travaillant en permanence dans les centrales nucléaires et les centres d'études nucléaires, un danger inquiétant.

C'est certainement une telle perspective qui a amené le Centre d'Harwell à prendre des mesures de protection qui limitent à 0,25 rœntgen par an la dose reçue par les travailleurs de ce Centre, dose pour laquelle Sir John Cockcroft précise bien qu'elle est le 1/60e de la dose de tolérance internationale.

Notre intervention semble d'autant plus fondée qu'*à la dernière réunion de la Commission Internationale de Protection Radiologique, à Genève, il a été envisagé :*

A. *Pour les travailleurs :*

1° *Que la dose de* 0,3 r *prévue par semaine pour eux, demeure inchangée*

2° Par contre, les services de protection *devront veiller à ce que la dose cumulative n'excède pas* 5 *rœntgens par an.*

B. *Pour la population :*

On a pris une position plus prudente et réduit la dose au 1/10e *soit* 0,03 r.

On estime que ce facteur de sécurité est suffisant pour les populations peu nombreuses qui sont au voisinage des Centres.

Pour les populations nombreuses, la dose pourra être réduite à 0,2 *ou* 0,3 r *par an.*

En définitive, on se préoccupe surtout, et c'est normal, des conséquences sur l'ensemble de la population.

Nous pensons cependant que les dangers qui menacent les chercheurs ne doivent pas pour autant être négligés.

Ces projets ne sont susceptibles d'être entérinés qu'au Congrès de Mexico, le 25 juillet prochain, et ce n'est pas certain, vu les fortes discussions qui ont eu lieu à Genève.

La réduction de la « dose de tolérance » par an s'avère indispensable et une décision dans ce sens semble devoir être sollicitée avec énergie.

(1) « r » concerne une quantité de rayonnement X ou γ; en irradiation générale (X, γ, α, β, neutrons) il convient d'employer le « rem ».

PSYCHOPHARMACOLOGIE. — *Potentialisation de la 5-hydroxytryptamine (sérotonine) par des molécules psychotoniques dérivées de la phényléthylamine.* Note de MM. **Jean Delay** et **Jean Thuillier**, présentée par M. Robert Courrier.

Certains dérivés de la phényléthylamine, sans fonction alcoolique ou phénolique, psychotoniques à doses faibles et psychopathogènes à fortes doses potentialisent l'action contracturante de la 5-hydroxytryptamine sur l'utérus isolé de ratte. Ce fait est en faveur d'une conception biochimique de certaines psychoses expérimentales basée sur l'exaltation des effets centraux de la 5-hydroxytryptamine.

La présence de 5-hydroxytryptamine (5 HT) dans le cerveau (1) et sa forte concentration dans l'hypothalamus et le mésencéphale (1), (2) permettent de supposer que ce médiateur chimique intervient dans la physiologie cérébrale.

Le fait récemment découvert que la diéthylamide de l'acide lysergique (L. S. D. 25) substance psychopathogène, est un puissant inhibiteur *in vitro* et *in vivo* de la 5 HT (3) a accrédité l'hypothèse selon laquelle certaines psychoses pourraient être dues à une déficience en 5 HT du cerveau (4).

Cette conception se heurte à deux faits : la démonstration que la réserpine, agent thérapeutique de certaines maladies mentales, entraîne une chute du taux de sérotonine cérébral (5) et la mise en évidence *in vivo* et *in vitro* de l'antagonisme d'un autre médicament des psychoses, la chlorpromazine, vis-à-vis de la 5 HT (6). Ces derniers faits suggèrent au contraire une conception des psychoses basée sur une augmentation du taux de 5 HT dans le cerveau ou tout au moins une exaltation de son action.

A l'appui de cette hypothèse, nous avons trouvé que certaines molécules psychotoniques, dérivées de la phényléthylamine, et susceptibles à doses fortes de provoquer des troubles psychiques sont des potentialisateurs de la 5 HT.

Pour mettre en évidence ce phénomène nous avons utilisé la technique de Gaddum (3) basée sur la contraction de l'utérus œstral de ratte provoquée par le 5 HT. L'organe isolé est maintenu en survie dans un bain de Tyrode (ClNa 8 g, ClK 0,20 g, Cl_2Ca 0,1 g, Cl_2Mg 0,1 g, PO_4H_2Na 0,05 g, glucose 0,50 g, CO_3HNa 1 g pour 1000 ml oxygéné et maintenu à 29° C (volume du bain, 20 ml).

La phényléthylamine (I), la *dl*-α-méthylphényléthylamine (II), la *d*-α-méthylphényléthylamine (III), la *d*-N-α-diméthylphényléthylamine(IV), la 3.4.5-triméthoxyphénylamine (V) sont des potentialisateurs de la 5 HT.

A des doses variant de 0,5 à 10 μg (*cf.* tableau), ces substances sont susceptibles d'augmenter de 20 à 100 % la contraction de l'utérus de ratte provoquée par 0,05 à 0,1 μg de 5 HT. Par contre, l'éphédrine (VI) s'est révélée inactive et le *m*-hydroxyphénylméthylaminoéthanol (VII) antagoniste.

Potentialisation de la contraction utérine provoquée par 0,05–0,1 *de* 5 HT

(Bain de 20 ml).

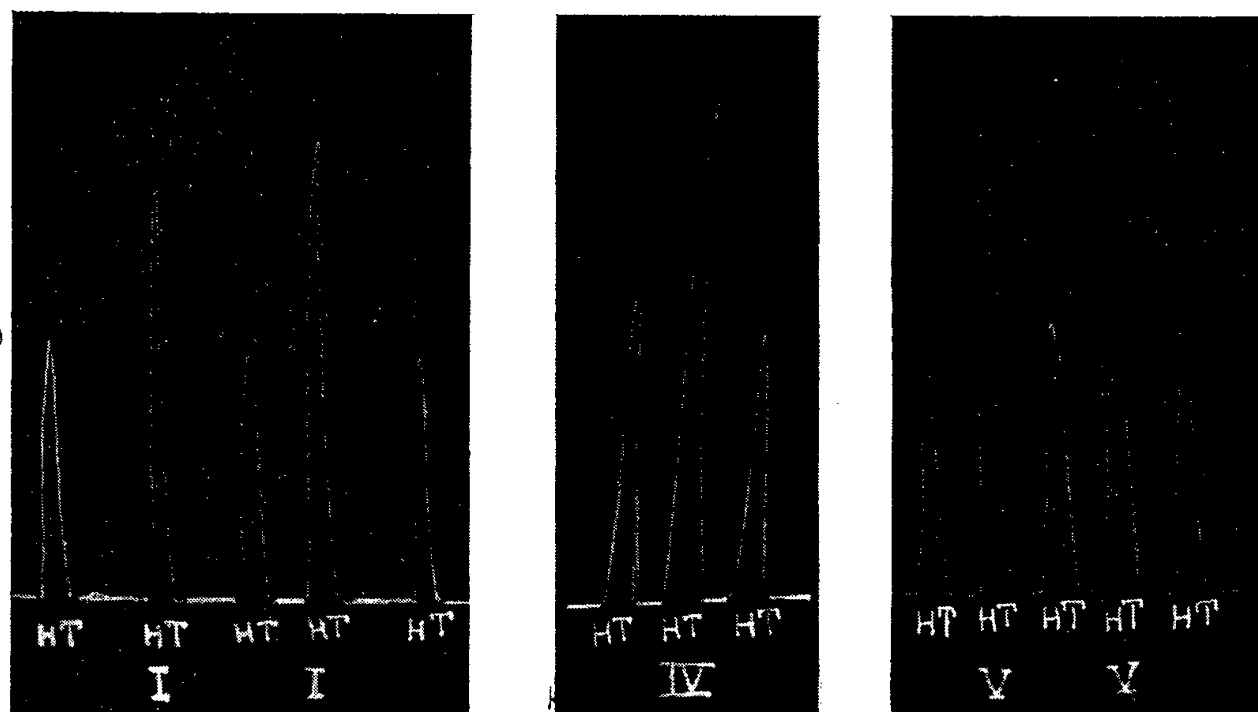
	Doses moyennes (en μg) pour un bain de 20 ml.	Potentialisation.
$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$ (I)	5–10	+
d. l. $C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$ (II)	2–5	+
d. $C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$ (III)	2–5	+
d. $C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-N(H)(CH_3)$ (IV)	1–2	+
$(H_3CO)_3C_6H_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (V)	0,5–1	+
$C_6H_5-CHOH-CH-N(H)(CH_3)$ (VI)	1–100	0
$HO-C_6H_4-CHOH-CH_2-N(H)(CH_3)$ (VII)	5–10	Antagoniste

(I) Phényléthylamine. (II) Amphétamine. (III) Dexamphétamine. (IV) Métamphétamine. (V) Mescaline. (VI) Éphédrine. (VII) Néosynéphrine.

Si l'on voulait caractériser par leur constitution chimique les dérivés de la phényléthylamine potentialisant la 5 HT on pourrait admettre comme condition l'absence de groupement phénolique et alcoolique dans les molécules.

Au point de vue mécanisme biochimique, on pourrait expliquer cette potentialisation par une inhibition de l'aminoxydase qui est à l'origine de la destruction de la 5 HT; on sait en particulier que la *dl*-α-méthylphényléthylamine est un puissant inhibiteur de cet enzyme.

Il est aussi possible d'envisager également une synergie entre la 5 HT et les dérivés de la phényléthylamine étudiés ici; cette synergie pouvant être due à la sensibilisation de certains récepteurs cérébraux de la 5 HT (tryptamino-récepteurs) par les substances considérées.



Utérus isolé de ratte (volume du bain, 20 ml.)

HT.	5-hydroxytryptamine....................	0,1 µg
I.	Phényléthylamine......	5
IV.	Métamphétamine.........	1
V.	Mescaline...	1

Quelles que soient les explications retenues, la potentialisation de la 5 HT par la mescaline ([7]) et par des amines psychotoniques pouvant, à doses fortes, provoquer des troubles psychiques, permet d'envisager un mécanisme biochimique de certaines psychoses basé sur l'exaltation des effets centraux de la sérotonine ([8]).

([1]) B. M. Twarog et I. M. Page, *Amer. J. Physiol.*, **175**, 1953, p. 157; A. H. Amin, T. B. B. Crawford et J. H. Gaddum, *J. Physiol.*, **126**, 1954, p. 596.

([2]) J. H. Gaddum et N. J. Giarman, *Brit. J. Pharmacol.*, **11**, 1956, p. 88.

([3]) J. H. Gaddum et K. A. Hameed, *Brit. J. Pharmacol.*, **9**, 1954, p. 240.

([4]) D. W. Woolley et E. Shaw, *Brit. Med. J.*, **2**, 1954, p. 122.

([5]) A. Pletscher, P. A. Shore et B. B. Brodie, *J. Pharm. Exp. Therap.*, **1116**, 1956, p. 84.

([6]) E. P. Benditt et D. A. Rowley, *Science*, **123**, 1956, p. 24.

([7]) E. Costa, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, **91**, 1956, p. 39.

([8]) L'antagonisme du L. S. D. 25 vis-à-vis de la 5 HT ne vient pas à l'encontre de cette hypothèse; la démonstration ayant été faite par Costa qu'à très faibles doses le L. S. D. 25 potentialisait également la 5 HT ([7]).

BACTÉRIOLOGIE. — *Métabolisme du glycogène et réactions homéostatiques d'origine surrénale au cours de l'intoxication expérimentale par l'antigène typhique* O. Note (*) de M. **Paul Boquet**, M[mes] **Yvonne Izard** et **Francine Grave**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'injection d'antigène typhique O, à des petits rongeurs, diminue leurs réserves hépatiques de glycogène et augmente l'activité sécrétrice du tissu cortical de leurs glandes surrénales proportionnellement à la quantité de toxine administrée.

L'injection au Lapin, par la voie veineuse, d'une dose mortelle d'antigène typhique O, libère de l'adrénaline qui élève la concentration du glucose dans le sang de l'animal (1) et qui contracte ses petits vaisseaux (2). En raison des relations qui unissent la sécrétion de cette substance sympathicomimétique et celle des hormones corticoïdes surrénales (3), nous avons été conduits à étudier simultanément, sur des petits rongeurs éprouvés par une injection d'endotoxine typhique, les altérations du métabolisme des hydrates de carbone et les variations du poids et de la teneur en cholestérol des glandes surrénales.

Expérience 1. — Des lapins mâles de 2 000 g environ sont répartis en deux lots. Les animaux du premier lot sont conservés comme témoins, ceux du deuxième lot reçoivent par la voie veineuse 2 mg d'antigène typhique O préparé selon la méthode de A. Boivin et L. Mesrobeanu. On recueille, immédiatement avant l'injection de l'endotoxine, un peu de sang à l'oreille de chaque lapin. 2 h plus tard, on prélève dans les mêmes conditions la même quantité de sang sur les lapins des deux lots. 4 h environ après ce dernier prélèvement, on sacrifie tous les animaux, on les autopsie, on pèse leurs glandes surrénales et on détermine par les méthodes usuelles d'analyse la teneur en glycogène de leur foie et la concentration du glucose dans leur sang. Les résultats de cette expérience sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I.

		Glycémie			
	Nombre d'animaux éprouvés.	avant l'injection d'endotoxine (g ‰).	2 h après l'injection d'endotoxine (g ‰).	Glycogène hépatique (g %).	Poids des surrénales (g/kg d'animal).
Lapins intoxiqués.........	4	1,27	2,53	1,76	0,155
Lapins témoins...........	5	1,32	–	7,2	0,100

Les chiffres ci-dessus expriment des moyennes.

Parallèlement à l'augmentation de la concentration du glucose dans le sang des lapins éprouvés par une injection intraveineuse d'une dose mortelle d'endotoxine typhique, on observe un appauvrissement des réserves glycogéniques

du foie de ces animaux. Au contraire, le poids de leurs glandes surrénales augmente.

Expérience 2. — 540 rats blancs de 80 à 100 g sont répartis en quatre lots. Les rats du premier lot (I), qui reçoivent une alimentation normale, sont éprouvés par une injection sous-cutanée d'antigène typhique O. Ceux du deuxième lot (II) sont soumis à une diète hydrique pendant les 17 h qui précèdent l'injection d'antigène, puis ils reçoivent une alimentation riche en glucides. Aux animaux du troisième lot (III), surrénalectomisés huit jours plus tôt, on injecte sous la peau 0,75 mg d'antigène typhique. Aussitôt après l'opération, et pendant toute la durée de l'expérience, ces rats ont à leur disposition, pour se désaltérer, de l'eau additionnée de chlorure de sodium. Les uns sont traités, pendant les trois jours qui précèdent l'injection du poison microbien, par une injection sous-cutanée quotidienne de 2,5 mg de cortisone, les autres ne sont soumis à aucun traitement.

Tous ces animaux sont sacrifiés après des délais variés. On prélève leurs glandes surrénales qu'on pèse et dont on détermine la teneur en cholestérol. On dose également le glycogène de leur foie (tableau II).

Nous avons réuni dans le tableau II les résultats de cette deuxième expérience.

TABLEAU II.

Nombre de rats.	Lots.	Dose d'endotoxine (mg).	Délai entre l'injection d'endotoxine et le sacrifice de l'animal (h).	Poids moyen du glycogène hépatique (g/100 g de foie).	Poids moyen des glandes surrénales (mg/100 g d'animal).	Cholestérol des glandes surrénales (mg/100 mg d'organe).
50...	I	–	–	6,80	24,15	3,72
40...	I	0,40	6	2,53	24,21	2,40
40...	I	1,50	6	1,99	25,39	1,29
30...	I	1,50	24	7,12	33,93	1,87
20...	I	1,50	48	6,53	26,65	3
20...	I	1,50	72	4,16	27,05	3,60
30...	I	4,00	6	0,93	32,26	1,1
30...	I	4,00	24	4,10	34,56	1,45
30...	I	4,00	48	3,67	33,06	2,17
30...	I	4,00	72	2,59	30,75	2,85
30...	I	4,00	120	6,58	25,90	5,25
40 (*).	II (Témoins)	–	–	0,56	29,90	3,12
40...	II	–	–	5,82	21,60	3,25
30...	II	0,40	6	2,78	26,10	2,33
20...	III	–	–	6,80	–	–
20...	III	0,75	6	0,58	–	–
20...	III	–	–	10,60	–	–
20...	III	0,75	6	4,25	–	–

(*) Rats sacrifiés après 17 h de diète hydrique.

Discussion et conclusion. — Il résulte de cette expérience que les glandes surrénales des Rats expérimentalement intoxiqués par une injection d'antigène typhique O, augmentent de volume et perdent une partie de leurs réserves de cholestérol. Si l'on se fonde sur les observations de G. Sayers et de M. A. Sayers ([4]), on est autorisé à conclure que l'endotoxine typhique accroît la sécrétion du tissu cortical de ces glandes. D'autre part, on constate que le foie des animaux intoxiqués est pauvre en glycogène ([5]), ([6]).

Dans les conditions de notre expérience, lorsque les animaux d'épreuve sont soumis à un régime alimentaire normal, cet appauvrissement du foie et les variations du poids et de la teneur en cholestérol des glandes surrénales sont proportionnels à la dose d'antigène injectée. Cependant le foie des animaux intoxiqués demeure capable de synthétiser du glycogène. En effet, lorsque les Rats d'épreuve sont mis à jeun pendant les 17 h qui précèdent l'injection d'antigène et qu'ils reçoivent une alimentation riche en glucides aussitôt après cette injection, leur foie, appauvri par le jeûne, s'enrichit en glycogène. Il s'enrichit toutefois moins que le foie des animaux normaux pris pour témoins. Par ailleurs la diminution des réserves hépatiques de glycogène, sous l'influence d'une injection d'endotoxine typhique, est plus importante chez le Rat privé de ses glandes surrénales que chez le Rat normal. Enfin, le traitement par la cortisone ne modifie pas l'action de l'endotoxine typhique sur la fonction glycogénique du foie.

(*) Séance du 18 juin 1956.
(1) P. Boquet et Y. Izard, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 351-353.
(2) P. Boquet, D. Bovet et Y. Lehoult, *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 1193.
(3) M. Vogt, *J. Physiol. London*, **103**, 1944, p. 317-332.
(4) *Endocrinology*, **40**, 1947, p. 265-273.
(5) F. Kun, *Proc. Soc. exp. Biol.*, **68**, 1948, p. 496-498.
(6) P. Boquet, Y. Izard, F. Grave et M. Delpuech, *Ann. Inst. Pasteur* (à paraître).

IMMUNOLOGIE. — *Vitamine A sérique et vaccination anti-aphteuse.* Note (*) de

M. **Raymond Ferrando**, Mme **Léone Dhennin**, M. **Louis Dhennin**, Mlle **Françoise Jacques**, MM. **Joseph Froget** et **Jean-Claude Cauchard**, présentée par M. Clément Bressou.

Au cours de la vaccination anti-aphteuse, comme lors de l'infection aphteuse expérimentale, le taux sérique de vitamine A chez les animaux de l'espèce bovine ayant préalablement reçu une dose importante de ce facteur tombe à zéro.
La vitamine A pourrait jouer un rôle dans la synthèse des anticorps.

Des travaux antérieurs, effectués par l'un d'entre nous sur l'action de la vitamine A dans les phénomènes de désintoxication ([1]), ([2]), nous ont conduits à penser que cette vitamine pouvait jouer un rôle dans la synthèse des protéines en général et des anticorps en particulier. Nous

avons voulu étudier d'abord le devenir de ce facteur au cours de la vaccination anti-aphteuse et de l'infection par le virus aphteux.

Douze jeunes bovins de race Armoricaine, âgés d'environ 18 mois, sont utilisés dans cette expérience. Le taux sérique d'axérophtol de ces animaux, dosé suivant la technique de Y. Raoul et P. Meunier [3] en utilisant la réaction de Carr-Price mesurée à 620 mμ au spectrophotomètre, apparaît comme nul à l'exception de trois sujets où il est de 25, 22 et 30 U.I. %. Il existe simplement chez les autres sujets un taux d'ailleurs très faible de carotène.

Les douze animaux sont répartis en deux groupes. Dans un premier groupe six sujets reçoivent pendant une semaine une dose quotidienne de 150 000 U.I. de vitamine A sous forme de palmitate d'axérophtol. A la suite de cette administration, le taux sérique de vitamine A remonte. Il est en moyenne de 35 U.I. % par centimètre cube de sérum.

Dans ce premier groupe trois animaux sont vaccinés, les trois autres étant conservés pour être infectés ultérieurement par le virus aphteux.

Dans un second groupe comprenant encore six animaux, on vaccine aussi trois sujets en réservant les trois autres pour être infectés par la suite.

Après chacune de ces opérations, on effectue le dosage de la vitamine A du sérum sanguin.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble de l'expérience et des résultats obtenus.

Groupe I (*sujets surchargés en axérophtol*).

Taux sérique de vitamine A (U. I. %).	Sujets vaccinés, puis infectés			Sujets non vaccinés, puis infectés		
	n° 1.	n° 2.	n° 3.	n° 4.	n° 5.	n° 6.
Avant surcharge en vitamine A....	0	0	0	0	0 (*)	0
Après surcharge en vitamine A....	40	40	35	30	0 (*)	30
				Non vaccinés.		
Après vaccination	0	0	0	30	0 (*)	37
Après infection..................	0	0	0	0	0 (*)	0

(*) Sujet malade atteint d'une ostéite de la branche du maxillaire inférieur.

Groupe II (*sujets témoins non surchargés en axérophtol*).

Taux sérique de vitamine A (U. I. %).	Sujets vaccinés, puis infectés			Sujets non vaccinés, puis infectés		
	n° 7.	n° 8.	n° 9.	n° 10.	n° 11.	n° 12.
Avant vaccination	0	0	0	25	22	30
Après vaccination	0	0	0	39	28	30
	Vaccinés.			Non vaccinés.		
Après infection	0	0	0	0	0	0

Ainsi la vaccination anti-aphteuse, comme l'infection aphteuse entraîne après 10 à 13 jours une disparition complète de la vitamine A du sérum sanguin.

Plusieurs interprétations de ce phénomène peuvent être données.

— Y a-t-il destruction du facteur A par suite de la réaction thermique de l'organisme ?

— Y a-t-il utilisation de même facteur lors de la synthèse des anticorps comme cela fut supposé en certaines circonstances chez le Rat blanc? (4).

— Enfin, ces deux actions sont-elles simultanées ?

Le titrage des anticorps permettra de répondre à l'ensemble de ces questions.

Les conséquences immunologiques de ces réponses pourraient être grandes mais, en attendant, il n'en demeure pas moins vrai que la vaccination anti-aphteuse, comme l'infection aphteuse, perturbe le métabolisme d'une vitamine dont on connaît justement l'importance dans la résistance de l'organisme aux maladies contagieuses.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) P. Meunier, R. Ferrando et J. Jouanneteau, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1254.

(2) R. Ferrando, *Vitamine* A *et phénomènes de* « *Detoxication* » (*Thèse Doctorat ès sciences naturelles*, Lyon, 1952).

(3) *Le Diagnostic chimique des Avitaminoses*, Masson, Paris.

(4) A. E. Axelrod et J. Pruzansky, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 63, 1955, p. 202.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 16 avril 1956.)

Note présentée le même jour, de M. *Roger Huron*, Sur une transformation linéaire des fréquences observées dans les grands échantillons non exhaustifs, de taille fixée, et extraits au hasard d'une urne à k catégories :

Page 1952, 8e ligne, *au lieu de* $-\mathrm{I}_2$, *lire* $-\mathrm{I}_i$.

» » 9e ligne, *au lieu de* $j > i$, *lire* $j \geqq i$.

» 1953, formule (8), aux deux numérateurs, *au lieu de* p_λ, *lire* np_λ.

» » 13e ligne, *au lieu de* $\partial\Phi/\partial i$, *lire* $\partial\Phi/\partial\alpha_i$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1955.

L'Académie des sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre de chaque périodique est celle de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (1); les cotes du supplément I de cet inventaire portent un indice en chiffres, celles du supplément II, un indice en lettres.

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales.

— Académie internationale d'histoire des sciences : *Collections de travaux* (Paris).
— Association internationale de Cinéma scientifique : *Bulletin de la section du film de recherches* (Göttingen).
— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris); *Études néo-natales.*
— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris).
— Collège international pour l'étude scientifique des techniques de production mécanique : *Les Annales* (Lausanne).
— Commission internationale des Grands barrages. 5e Congrès : *Bulletin* (Paris).
— Commission séricicole internationale : *Revue du ver à soie* (Alès).
— Conseil international des Unions scientifiques : *Quarterly Bulletin* (London); *Seventh general assembly.*
— Id. Année graphique internationale : *Bulletin d'information du Comité spécial* (Uccle, Londres).
— Institut international de statistique : *Bulletin.*
— Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (F. A. O.) : *Études de la nutrition* (Rome).
— Organisation des nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO); Middle East Science Cooperation office (Cairo) : *Liste des travaux scientifiques publiés au Moyen Orient.*
— Orientation à la fonction internationale (Paris) : *Bulletin d'information.*
— Union astronomique internationale : *Quarterly Bulletin on Solar activity* (Zurich).
— Union géodésique et géophysique internationale : *Bulletin d'information* (London).
— Id. Association de volcanologie : *Bulletin volcanologique* (Napoli), $B2542^{2}$.

— Union internationale de chimie pure et appliquée. XIVe Congrès, XVIIe Conférence : *Programme général* (Zürich).
— Union internationale d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris).
— Union internationale pour la protection de la nature : *Bulletin* (Bruxelles); *Procès-verbaux et rapports de l'Assemblée générale.*
— Id. Réunion technique. Caracas; *Procès-verbaux et rapports* (Bruxelles).

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Bulletin trimestriel.*
AUTUN. — Société éduenne des lettres, sciences et arts et Société d'histoire naturelle : *L'Eduen.*
BANYULS-SUR-MER. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Bulletin* (*Vie et Milieu*).
BESANÇON. — Université : *Annales scientifiques* (*Botanique, Climatologie, Géologie, Météorologie, Zoologie et Physiologie*).
— Id. Observatoire : *Bulletin météorologique.*
— *Annales françaises de chronométrie*, A 1096A.
CLERMONT-FERRAND. — Université. Observatoire du Puy-de-Dôme : *Bulletin*, O 94.
GRENOBLE. — Université : *Annales de l'Institut Fourier.*
LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin*, B 1735.
LILLE. — Laboratoire d'astronomie : *Contribution.*
LYON. — *Encyclopédie vétérinaire périodique.*
MARSEILLE. — Faculté des sciences : *Annales*, A 310.
— Muséum d'histoire naturelle : *Bulletin.*
MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin trimestriel*, B 1634.
NANCY. — École nationale des eaux et forêts et Stations de recherches et expériences forestières : *Annales*, A 854[1].
— École nationale supérieure de géologie appliquée et de prospection minière de l'Université : *Science de la terre* (*Annales*).
NOGENT-SUR-MARNE. — Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : *L'Agronomie tropicale.*
PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, B 1861.
— Académie de médecine : *Bulletin*, B 894; *Règlement et personnel*, R 305.
— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises.*
— Académie des sciences : *Annuaire*, I 235; *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, C 758.
— Alliance française : *Assemblée générale.*
— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, A 1280.
— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], A 2386.
— Association amicale des anciens élèves de l'École nationale de photographie et de cinématographie : *Bulletin mensuel.*

— Association corporative des étudiants en sciences et de l'office des sciences de l'U. N. E. F. : *L'Étudiant en sciences.*
— Association des ingénieurs en anti-corrosion de France et de l'Union française : *Bulletin d'information.*
— Association des ouvriers en instruments de précision : *Haute précision* (*téléphone, mesures, marine*).
— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées.*
— Bureau des Longitudes : *Annuaire*, A 1370; *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, C 921; *Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps*, C 921.
— Bureau d'études géologiques et minières coloniales : *La chronique des mines coloniales*, C 378A.
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages.*
— Centre national de la Recherche scientifique : *Calendrier des réunions et Congrès internationaux prévus.*
— Id. Centre de documentation : *Bulletin analytique.*
— Cercle de la librairie : *Bibliographie de la France ou Journal général de l'imprimerie et de la librairie.*
— Chambre syndicale des entrepreneurs de constructions métalliques : *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier.*
— Collège de France : *Annuaire*, A 1499.
— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'Électricité*, L 183.
— Comité national français de géodésie et géophysique : *Comptes rendus.*
— Compagnie des lampes : *Mazda contact.*
— École normale supérieure : *Annales scientifiques*, A 1120.
— Institut d'astrophysique : *Contributions.*
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Bulletin analytique; Coton et fibres tropicales.*
— Institut de recherches pour les huiles et oléagineux : *Oléagineux; revue générale des corps gras et dérivés.*
— Institut géographique national : *Rapport sur l'activité.*
— Institut Henri Poincaré : *Annales*, A 870A.
— Institut national de la Recherche agronomique : *Annales* (Série A : *Annales agronomiques*, A 809; Série B : *Annales de l'amélioration des plantes;* Série C : *Annales des épiphyties*, A 1090; Série D : *Annales de zootechnie;* Série E : *Annales de technologie agricole*).
— Institut océanographique : *Annales*, A 873.
— Institut Pasteur : *Annales*, A 874.
— Institut universitaire roumain Charles Ier : *Bulletin scientifique roumain.*
— Laboratoire national de radioélectricité : *Notes préliminaires.*
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord.*
— Ministère de la Défense nationale : *Revue du Corps de santé militaire.*
— Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : Voir NOGENT-SUR-MARNE.
— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale; L'Éducation nationale.*

— Ministère du Travail et de la Sécurité sociale. Direction des services de sélection : *Bulletin du Centre d'études et recherches psychotechniques.*
— Muséum national d'histoire naturelle : *Journal d'agriculture tropicale et de botanique appliquée; Mémoires.*
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, B 854.
— Office national d'études et de recherches aéronautiques : *Notes techniques;* [*Publications*]; *La Recherche aéronautique.*
— Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer : *Courrier des chercheurs.*
— Palais de la Découverte : *Conférences.*
— Presses universitaires de France : *Bulletin trimestriel : Moisson de l'esprit.*
— Service historique de la marine : *La revue maritime*, R 1025.
— Service hydrographique de la marine : *Avis aux navigateurs*, A 2647.
— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Bulletin d'information.*
— Services américains d'information : *Informations et documents.*
— Société astronomique de France : *L'Astronomie*, A 2471.
— Société chimique de France : *Bulletin*, S 413.
— Société de biologie et de ses filiales : *Comptes rendus des séances*, C 675.
— Société de chimie industrielle : *Chimie et Industrie*, C 342; *Génie chimique.*
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, J 368.
— Société de géographie : *Annales de géographie*, A 837.
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *Comptes rendus et conférences.*
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, B 1488.
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers*, A 1400 et B 2506.
— Société des ingénieurs civils de France : *Bulletin*, B 1537; *Mémoires*, M 583.
— Société française des constructions Babcock et Wilcox : *Bulletin technique*, B 2501[1A].
— Société française des électriciens : *Bulletin*, B 1644.
— Société géologique de France : *Bulletin*, B 1619; *Compte rendu sommaire des séances*, C 767; *Liste des membres; Mémoires*, M 535.
— Société mathématique de France : *Bulletin*, B 1658.
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Écho* (*Responsables*), E 18.
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— *Agriculture pratique* (*L'*).
— *Annales de chimie*, A 832.
— *Annales de physique*, A 832.
— *Annales des ponts et chaussées*, A 1473.
— *Anthropologie* (*L'*), M 129.
— *Bulletin des sciences mathématiques*, B 1843.
— *Corrosion et anti-corrosion.*
— *Journal de mathématiques pures et appliquées*, J 467.
— *Laboratoires* (*Laboratories*).
— *Le Génie civil.*
— *Mémorial de l'artillerie française*, M 677 *bis*.
— *Mémorial des sciences mathématiques.*
— *Memorial des sciences physiques.*
— *Nature* (*La*), N 52.
— *Organisation. Réalisations. Revue bimestrielle du chef d'entreprises.*

— *Progrès médical* (*Le*), P 684.
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences*, R 1362.
— *Revue de pathologie générale et comparée.*
— *Technique moderne* (*La*), T 50.
STRASBOURG. — Université. Faculté des sciences. Institut de physique du globe : *Annales*; [*Publications*].
— Id. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin*, A 63.
TOULON. — Académie du Var : *Bulletin*, B 2526.
TOULOUSE. — Observatoire astronomique et météorologique : *Annales*, A 891.

Allemagne.

AACHEN. — Deutsche geodätische Kommission : *Veroffentlichung des geodätischen Instituts der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.*
BERLIN. — Botanische Garten und Museum : *Willdenowia* (*Mitteilungen*), N 263.
— Deutsche Akademie der Landwirtschafts Wissenschaften : *Sitzungsberichte.*
— Deutsche Akademie der Wissenschaften. Forschungs-Institut für Mathematik : *Mathematische Nachrichten.*
— Id. Klasse für Mathematik und allgemeine Naturwissenschaften : *Abhandlungen*, M 944; *Sitzungsberichte*, B 192.
— Id. Klasse medizinische Wissenschaften : *Sitzungsberichte.*
— *Zentralblatt für Mathematik und ihre grenzgebiete*, C 167[A].
BONN. — Naturhistorische Verein der Rheinlande und Westfalen : *Verhandlungen* (*Decheniana*), V 89.
DUSSELDORF. — *Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrein-Westfalen.*
FRANKFÜRT A/MAIN. — Institut für angewandte geodäsie : *Mitteilungen.*
GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten*, N 5.
HALLE A/SALLE. — Martin Luther Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Math.-natürwissenschaftliche Reihe*).
HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht.*
LEIPZIG. — Karl Marx Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Math.-natürwissenschaftliche Reihe*).
MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse.*
MÜNCHEN. — Association for the liberation of Ukraine : *Bulletin of presidency* (*Bioulleteni S. V. U.*).
— Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Jahrbuch*, J 28.
— Id. Deutsche geodätische Kommission : *Veröffentlichung* (*Reihe A. B*).
— Id. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen*, A 36; *Sitzungsberichte*, J 122.
— Institute for the study of the history and culture of the U. S. S. R. : *Bulletin.*
— *Ärztliche Praxis.*
NEUSTADT (Schwarzwald). — Institut für Hirnforschung und algemeine Biologie : *Journal für Hirnforschung.*
POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium : *Mitteilungen.*

Autriche.

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, A 427.
— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, A 1930; *Denkschriften* (*Abhandlung*). D 38; *Monatshefte für Chemie*, M 1105; *Sitzungsberichte*, S 358.

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Mémoires*, M 450.
— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 899.
— Académie royale des sciences coloniales belge : *Atlas général du Congo; Bulletin des séances*, I 263A.
— Id. Classe des sciences naturelles et médicales : *Mémoires.*
— Id. Classe des sciences techniques : *Mémoires.*
— Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Rapport annuel.*
— Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration du Parc national Albert; du parc national de la Kagera; de l'Upemba.*
— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, B 2016; *Mémoires*, M 676.
— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 1995; *Flore générale de Belgique.*
— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin*, B 1178.
— Société royale zoologique : *Annales*, A 988.
— Université libre : *Revue de l'École polytechnique* (*Bulletin officiel du Cercle polytechnique*).
GAND. — *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 2139.
GEMBLOUX. — *Mathesis*, M 146.
LIÈGE. — Société géologique de Belgique : *Annales*, M 534 (*Bulletin*, *Mémoires*).
— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 1738A; *Mémoires*, M 557.
LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1101.
UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions; Publications.*
— Observatoire royal de Belgique : *Annales*, A 884; *Bulletin astronomique*, B 852A; **Bulletin de la station ionosphérique de Lwiro. Congo belge;** *Communications; Monographie.*
— Id. Service de physique solaire et de radioastronomie : *Observations photosphériques et chromosphériques.*

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Comptes rendus* (*Dokladi*); *Izvestia na bioulgarskata Akademia na naoukite* (*otdelenie za fisiko-matematicheski i tecnitcheski nauk*); *Spisanie na bioulgarskata Akademia na naoukite.*
— Id. Biblioteka : *Materiali kim biobibliografiata na bioulgarski outcheni.*
— Id. Institut de morphologie : **Izvestia na Institouta po morphologia** (*otdelenie za biologitcheski i meditcinski naouki*).
— Université. Faculté de biologie, géologie et géographie : *Annuaire.*

Danemark.

KOBENHAVN (COPENHAGUE.) — Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station*, S 2403[IB]; *Meddelelse*, G 219[B]; *Skrifter* (*Mémoires*).

— Det Kongelige Danske Videnskabernes-Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Meddelelser*, D 13 et K 58[1]; *Biologiske Skrifter*, S 372; *Matematisk-fysiske Meddelelser*, K 59; *Oversigt over selskabets virksomhed* (*Annuaire*), O 279.

— Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica Scandinavica*.

Espagne.

ALMERIA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alsonso de Herrera ». Instituto de aclimatacion. Archivos.

BARCELONA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Instituto botanico : *Collectanea botanica*.

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 693; *Nomina del personal academico y anuario de la corporation*.

BILBAO. — Asociacíon nacional de quìmicos de España : *Revista* (*Quimica e industria*).

GRANADA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto nacional de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia*.

MADRID. — Associacion españole para el progreso de las ciencias : *Revista trimestrial*.

— Comision nacional de astronomia : *Publicacion*.

— Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos*.

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematica y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica; Revista matematica hispano-americana*.

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica*.

— Voir Real Sociedad española de fisica y quìmica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*).

— Id. Instituto de edafologia y fisiologia vegetal : *Anales de edafologia y fisiologia vegetal*.

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española*.

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » : *Farmacognosia*.

— Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica*.

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos*.

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos*.

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana*.

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencias aplicada*.

— Id. Instituto del hierro y del acero : *Revista del hierro y del acero*.

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista*.

— Id. Instituto tecnico de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion*.

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto Cajal de investigaciones biologicas : *Trabajos.*

— Id. Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta » : *Boletin de la Real Sociedad española de historia natural*, A 691.

— Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental.*

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia; Graellsia, revista de entomologos españoles.*

— Observatorio astronomico : *Boletin astronomico.*

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Memorias*, M 692 et 690[A] ; *Revista*, R 755.

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Instituto de fisica*; B : *Instituto de quimica*), A 689; *Bodas de Oro.*

— Real Sociedad española de historia natural : Voir Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta ».

— Universidad : *Revista.*

San Fernando (Cadiz). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 555.

Valencia. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivos español de morfologia.*

Zaragoza. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva Codorniu ». Instituto del combustible : *Combustibles.*

Finlande.

Helsinki. — Astronomical Observatory : [*Publications*].

— Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, B 1093 *bis*; *Geological map of Finland.*

— Merentutkimuslaitoksen (Havsforskinstitutet) : *Julkaisu* (*Skrift*), M 735[1].

— Societas geographica fenniae : *Acta geographicae.*

— Societas scientarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Bidrag till Kännedom af Finlands natur och Folk*, B 318; *Commentationes biologicae.*

— Suomalainen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *Annales* (*Toimituksia*), S 750; *F. F. Communications; Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*), S 352.

— University. Institute of meteorology : *Papers* (*Mitteilungen*), M 1053[B]

— *Veröffentlichungen des geophysikalischen observatoriums der finnischen Akademie der Wissenschaften.*

Grande-Bretagne.

Cambridge. — Observatories : *Contributions*, *Reprints.*

— Philosophical Society : *Biological Reviews*, P. 536[1] ; *Proceedings*, P 536.

— University : *Report of the observatories syndicate*, C 48.

Crawley. — *Vacuum.*

Edinburgh. — Royal Society : *Proceedings*, P 602.

— Royal Physical Society : *Proceedings.*

Glasgow. — University : *Calendar*, G 358.

HAILSHAM. — Nautical Almanac Office : *The nautical almanac and astronomical ephemeris*, N 73.

— Royal Greenwich Observatory : *Astronomical results from observations made at the Royal Observatory; Observations made at the Royal Observatory*, A 2460 ; *Report of the astronomer Royal to the Board of visitors*, R 429.

— Voir CAPE OF GOOD HOPE.

HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, B 507[1A]; *Rothamsted Memoirs.*

LONDON. — British aluminium Company : *Light metals Bulletin.*

— British interplanetary Society : *Journal.*

— Chemical Society : *Journal*, M 601.

— Geological Society : *Quarterly Journal*, Q 11.

— Institution of electrical Engineers : *Science abstracts* (A : *Physics;* B : *Electrical Engineers*), S 180. *Electrical Engineering abstracts.*

— Institution of mechanical Engineers : *The Chartered mechanical Engineer; Proceedings*, P 560.

— Id. Automobile division : *Proceedings.*

— Linnean Society : *Journal*, J 838; *Proceedings*, P 565; *Transactions.*

— Mathematical Society : *Proceedings*, P 569.

— Meteorological Office : *Annual Report of the Director*, M 779[E]; *Geophysical Memoirs*, M 783; *Meteorological extracts from the annual Reports of British Colonies*; *Meteorological observations*; *Monthly Weather Report*, M 781 ; *Notes on meteorological observations made in British Colonies and Protectorates; Professional Notes*, M 784; *Report on general Survey of British Colonies, Summary of meteorological observations.*

— Nautical almanac Office : *The nautical Almanac and astronomical Ephemeries.* N 73.

— Royal astronomical Society : *Monthly Notices*, M 1256.

— Royal geographical Society : *Geographical Journal*, C 231.

— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, N 258; *Records*, R 196[1].

— Royal Society : *Notes and Records; Obituary Notices*, puis **Biographical Memoirs of fellows**; *Philosophical Transactions*, P 225; *Proceedings*, A 72; *Year Book*, Y 20.

— Royal Society of medicine : *Proceedings*, P 603.

— Science Museum Library : *List of accessions to the Library*, S 207 *bis*[A].

— *Endeavour.*

— *Journal of nuclear energy.*

— *Nature*, N 51.

— *The philosophical magazine*, P 223.

LONG ASHTON. — University of Bristol. Agricultural and horticultural Research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual Report.*

MANCHESTER. — British Engine : *Technical Report.*

— Literary and philosophical Society : *Memoirs and Proceedings*, M 627.

OXFORD. — *Oxford economic papers.*

RAINHAM. — *Murex Review.*

SOUTHPORT. — Auxiliary Observatory (The Fernley Observatory) : *Annual Report and results of meteorological observations*, B 671.

TEDDINGTON. — National physical Laboratory : *Notes on applied science; Proceedings of Symposium.*

WORMLEY. — National Institute of oceanography : *Discovery Reports* D 222[A].

— National oceanographic Council : *Annual Report.*

Grèce.

ATHÈNES. — Académie d'Athènes : *Praktika*, P 3982.
— National Observatory : *Bulletin of the Astronomical Institute.*
THESSALONIKI. — Université. Laboratoire de zoologie : *Observations suivies sur la montée en Grèce* [*Publications*].

Hongrie.

BUDAPEST. — Institut de recherches de ressources hydrauliques : *Comptes rendus de l'activité.*
— Institut météorologique hongrois : *Annales : Bulletin mensuel de Hongrie; Idojaras.*
— Magyar Tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica; Acta biologica; Acta chimica; Acta geologica; Acta mathematica; Acta medica; Acta morphologica; Acta physica; Acta physiologica : Acta technica; Acta veterinaria.*
SZEGED. — Université. Institut Bolyaia : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 125A.

Irlande.

DUBLIN. — Royal Dublin Society : *The scientific Proceedings*, J 845.
— Royal Irish Academy : *Proceedings*, P 600.

Italie.

BOLOGNE. — Osservatorio astronomico universitario : *Pubblicazioni*, P 784 *bis*.
CATANIA. — Accademia gioenia di Scienze naturali : *Atti : Bolletino delle sedute.*
CITTA' DEL VATICANO. — Specola astronomica Vaticana : *Carta fotographica del cielo; Ricerche astronomiche.*
— Id. Laboratorio astrofisico : *Ricerche spettroscopiche.*
FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini; l'Universo*, U 202.
MILANO. — Centro Informazioni Studi Esperienze : *Energia nuclare.*
— Istituto lombardo di scienze e lettere : *Memorie.*
— Società lombarda di scienze mediche e biologiche : *Atti*, A 2567 et A 2566A.
MODENA. — Accademia di scienze, lettere ed arti : *Atti e memorie*, M 710.
— Università. Observatorio geofisico : *Pubblicazioni*, P 783.
NAPOLI. — Società nazionale di scienze, lettere ed arti : *Annuario dell'Accademia delle scienze fisiche e matematiche ; Atti; Rendiconti*, R 332.
— Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, 618[1].
PADOVA. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico*, R 329B.
PALERMO. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 329.
PISE. — Università. Facolta d'Ingegneria : *Pubblicazioni*, R 177 *bis*[1].

ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario*, A 1851 ; *Atti* (*Rendiconti*), A 2546.
— Accademia nazionale dei XL : *Rendiconti*.
— Consiglio nazionale delle Ricerche : *Archivio de oceanografia e limnologia; La Ricerca scientifica*, B 567[A].
— Istituto superiore di Sanità : *Rendiconti*.
— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola ; *Annali della sperimentazione agraria*, A 1448[A].
— Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (F. A. O.) : *Études de la nutrition*.
TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2547.
TRIESTE. — Istituto sperimentale talassografico : *Pubblicazioni*.
— Osservatorio geofisico : *Bolletino sismico*, *Pubblicazioni*.
VENEZIA. — Centro studi talassografici del Consiglio nazionale delle ricerche : *Archivio di oceanografia e limnologia*.
— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti*, A 2571.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin*, B 2015.

Norvège.

BERGEN. — Geophysical Commission : *Annual Report*.
— Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 882[A].
— Université : *Årbok* (*Naturvilenskapeleg rekke*) ; *Årsmelding*.
BLINDERU (OSLO). — Université. Matematisk Institutt : *Nordisk tmatematisktidskrift*.
OSLO. — Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Årbok*, N 214.
— Norske videnskaps-Akademi : *Geofysiske Publikasjoner*, G 221 *bis ; Scientific results of the norwegian antarctic expeditions*.
— Norske ingeniørforening og den polyteckniske forening : *Teknisk Ukeblad*.

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek; Mededelingen; Proceedings* (Séries A, B, C), K 81 ; *Verhandelingen*, V 25.
— Wiskundig Genootschap : *Nieuw archief voor Wiskunde*.
— *Excerpta medica* (Section II; *Physiology, Biochemistry and Pharmacology;* Section XVI : *Cancer*).
— *Physica* (Série IV A des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 304[B].
DE BILT. — Koninklijk Nederlandsch meteorologisch Instituut : *Jaarboek*, M 816; *Mededelingen en Verhandelingen* [*Publications*]; *Seismic Records at De Bilt*, S 272.
DEN HELDER. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B) : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 2184[B].

GRONINGEN. — Kapteyn astronomical Laboratory : *Publications.*

HAARLEM. — Teylers godgeleerd Genootschap : *Archives du Musée Teyler*, A 2162.

— Teylers godgeleerd Genootschap : *Verhandelingen rakende den Natuurlijken en geopenbaarden.*

LEIDEN. — Sterrewacht : *Annalen*, A 784.

— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 606.

UTRECHT. — Rijksuniversiteit : *Onderzoekingengedaan in het physiologisch Laboratorium*, O 166.

Pologne.

KRAKOW (CRACOVIE). — Académie polonaise des sciences et des lettres (Polska Akademija Umiejetnesci) : *Mémoires; Sprawozdania z czynnosci i posiedzen*, S 569[1].

— Société géologique de Pologne : (*Annales*) ; *Rocznik polskiego Towarzystwa geologicznego*, R 1704[2].

LODZ. — Societas scientiarum Lodziensis : [*Publications*], Section III.

LUBLIN. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales.*

TORUN. — *Studia Societatis scientiarum Torunensis.*

WARSZAWA. — Académie polonaise des sciences (Polska Akademia nauk) : *Bulletin* (Classe I, II, III); *Materialy z Konferencji fisikow Nauka Polska*, N 71[1A]; *Sprawozdania z czynnosci i prac, Quarterly Review of Publications, Zeszyty problemowe naukipolsky.*

— Id. Instytut Budownictwa Wodnego : *Archiwum hydrotechniki.*

— Id. Instytut podstawowych problemow techniki : *Archiwum elektrotechniki.*

— Id. Komitet nauk medycznych : *Postepy wiedzy medyczny.*

— Id. Komitet geologiczny : *Prace.*

— Institut central de documentation technique et scientifique (Centralny Instytut dokumentacji naukowo techniczny) : *Polish technical abstracts.*

— Institut hydrologique et météorologique de Pologne (Panstwowy Instytut hydrologiczno-meteorologiczny) : *Bulletin du service hydrologique et météorologique* (*Wiadomosci służby hydrologicznej i meteorologicznej*), P 31[B]; *Prace* (*Travaux*), E 438[A]; *Roczniki* (*Annuaire*) (*fenologiczny*), R 1704[1A].

— Société botanique de Pologne (Polskie Towarzystwo botaniczne) : *Acta societatis botanicorum poloniae*, A 134[1].

— Société des sciences et des lettres (Societas scientiarum Varsaviensis) (Towarzystwo naukowe Warszawkie). Classe des sciences mathématiques et physiques : *Sprawozdania z posiedzen* (*Comptes rendus des séances*), C 671.

WROCLAW. — Polska Akademia Nauk : Instytut Immunologii Terapii Doswiadczalnej : *Archiwum immunologii i terapie doswiadczalnej; Postepy hygieny i medycinydos wiedczalnej.*

— Polskie Towarzystwo chemiczne : *Roczniki chemii* (*Annales Societates chimicae polonorum*).

— Polskie Towarzystwo geograficzne : [*Publications*].

— Polskie Towarzystwo matematyczne : *Roczniki.*

— Polskie Towarzystwo microbiologow : *Acta microbiologica.*

— Polski zwiazek entomologiczny : *Klucze do oznaczania owadow polski.*

— Société des sciences et des lettres (Wroclawskie Towarzystwo Naukowe) : *Comptes rendus; Prace* (*Travaux*); *Sprawozdania.*

— Société zoologique de Pologne : *Zoologica poloniae.*
— *Monografia popularnonaukowa : Matematyka.*

Portugal.

COIMBRA. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico e centro de estudios geologicos : *Memorias e noticias.*
— Id. Observatorio astronomico : *Efemerides astronomicas*, E 303.
LISBOA. — Academia das ciêncas : *Annuario academico*, A 78[1A]; *Bibliotheca de altos estudios; Boletim*, B 387; *Memorias.*
— Instituto bacteriologico Camera Pestana : *Arquivos*, A 2118.
— Serviços geologicos de Portugal : *Comunicacões*; [*Publications*]; *Catalogos da publicaçoes; Mémoires.*
PORTO. — Universidade. Faculdade de ciencias : *Anaïs*, A655[1].
SETUBAL. — *A prévisâo do tempo.*

Roumanie.

BUCARESTI. — Academiei Republicii populare romîne [Republica Popularà Romina]. *Buletin Stiintific : Sectiunea de Stiinte Matematice și Fizice. Sectiunea de Stiinte Biologice, Agronomice, Geologice și Geografice. Sectiuneade Stiinte medicale; Comunicarile.*
— Id. Institutul de energetica : *Studii și cercetari de energetica.*
— Id. Institutul de fisica : *Studii si certetari de fizica; Studii șicercetari de chimie.*
— Id. Institutul de fiziologie normale și patologia, Institut de neurologie (I. P. Pavlov) : *Studii și cercetari de fiziologie și neurologie*
— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii și cercetari de inframicrobiologie microbiologie și parazitologie.*
— Id. Institutul de matematica : *Studii și certetari matematice.*
— Id. Institutul de mecanică applicată : *Studii și cercetari de mecanică applicata.*
— Id. Institutul de terapeutică : *Problème de terapeutică; Problème de cardiologie; Problème de reumatologie.*
— Academia republicii populare romane [*Publications*]; *Revue de mathématiques et de physique; Revue de biologie; Revue de Sciences techniques; Revue de chimie; Revue des Sciences médicales.*
— Université C. I. Parhon et Polytechnique : **Revista**.
Fauna Republicii Populare Romîne.
Flora Republicii Populare Romîne.
CLUJ. — Academiei Republicii populaire romine. Filiala Cluj. *Studii și cercetări Stiinfice.* (Série I, II).
JASI. — Id. Filiala Jasi : *Studii și cercetari știintifice.*

Suède.

GÖTEBORG. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 330[A]; *Handlingar*, G 374; *Reports of the Swedish Deep-sea expedition* 1947-1948.

STOCKHOLM. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel*, P. 483.

— Kungl. Svenska Vetenskapsakademien : *Arkiv for Astronomi*, B 331; *Arkiv för Botanik* B 331; *Arkiv för Fysik*, B 331; *Arkiv för Geofysik*, B 331 ; *Arkiv för Kemi*, B 331 ; *Arkiv för Matematik*, B 331; *Arkiv för Zoologi*, B 331; *Arsbok*, K 67 ; *Avhandlingar i naturskyddsärenden; Handlingar*, S 775.

— Ingeniörsvetenskapsakademien : *Ledamotsförteckning*.

— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*), A 2490.

— Sveriges geologiska Undersökning : *Årsberåttelse ; Avhandlingar och Uppsalser* (*Arsbok*).

— *Acta mathematica*, A 126.

UPPSALA. — Läkareförening : *Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum upsaliensis*), U 212.

— Regiæ Societatis Scientiarum Upsaliensis (Kungl. Vetenskaps-Societeten) : *Årsskrift*, A 2324; *Nova Acta*, A 125.

— Université. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande ; Observations séismographiques de l'Observatoire géographique de Kiruna.*

— Id. Observatoire météorologique : *Bulletin mensuel*, B 2318;

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 52.

— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, C 97.

BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 244[2].

GENÈVE. — Observatoire : *Publications*, O 29.

— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, B 313.

— *Journal de chimie physique*. Voir PARIS : Société de chimie physique.

LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 1862; *Mémoires*, M. 558[1].

ZÜRICH. — Eidgenössiche Sternwarte : *Publikationen*, P 812.

— Id. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales**.

— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, S 165.

— Station centrale suisse de météorologie, *Bulletin*.

Tchécoslovaquie.

BRNO. — Moravskoslezské Akademie věd přirodnick : *Prace* (*Acta academiæ scientiarum naturalum Moravo Silesiacæ*), A 140[1].

— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica*, P 835[2].

— Id. Faculté des sciences : *Publications* (*Spizy*), S 558.

— Vysokà škola žemědělskà (Faculté d'agriculture) : (*Acta universitatis agriculturæ et sylviculturæ*) *Sbornik vysoké školy zemědělskéa lesnické Faculty v Brně.*

PRAHA. — Ceskoslovenska Akademie ved (Académie tchèque des sciences); *Collection of czechoslovak chemical communications ; Czechoslovak Journal of physics ;*

Czechoslovak mathematical Journal ; Rozpravyk, R 1740. *Katalog časopsis* ; *Vědeckà knika.*

— Id. Geofisikálni ústav : *Geofisikálni Sbornik.*

— Ceskoslovenska Akademie věd. Astronomical Institutes of Czechoslovakia : *Bulletin.*

Turquie.

ANKARA. — Université. Faculté des sciences : *Communications.*

ISTANBUL. — Teknik Üniversitesi : *Bülteni.*

— Université. Faculté des sciences : (*Revue*) *Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*, I 384[B].

— Istanbul teknik üniversitesi : *Bülteni.*

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ALMA ATA. — Académie des sciences du Kazakstan : Institut d'astrophysique. *Iszvestia astrofizitcheskogo Instituta.*

BAKOU. — Académie des sciences d'Azerbaidjan : *Dokladi; Izvestia.*

— Id. Institut de zoologie [*Publications*].

ERIVAN. — Académie arménienne des sciences : *Dokladi; Izvestia* (*biologitcheskie e saliskokziäistvennie nauki*) (*Obchestvennie nauki*) (*seria fisico-ma tematitcheskik, estestvennick i teknitcheskik nauk*); *Soobchenia biourakanskoi Observatorii.*

KASAN. — Université V. I. Oulianova-Lenine. Astronomitcheskoi Observatori im V. P. Engeligardta : *Izvestia; Ouchenie zapisik* (*Bioulletini*), O 270 et I 405.

—Id. Psychologia Potchvodnie. *Sbornik rabot naoutchssledorate liokogo Instituta Kimi im a pv Boutherova i kimitcheskogofakulteta.*

KAUNAS. — Académie des sciences de Lithuanie : *Troudy instituta biology* (*Biologyos instituto Darbai*).

KHARKOV. — Karchovski gosoudarstvenny universitetet imeni H. M. Gorgoko. Observatoire astronomique : *Cirkular Astronomitcheskoi observatorii, Ouchenie zapiski* (*Travaux*).

KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Visnik.*

— Id. Institut de botanique : *Flora U. R. S. R.*

— Id. Institut mathématique : *Oukranisky matematitcheski Journal.*

— Kievskoi Astronomitcheskoi Observatori : *Publikatsy.*

LENINGRAD. — Académie des sciences. Voir MOSCOU.

— [Institut des mines]. Gornogo Institute : *Zapeski Geologorazvetochnœ dela, gornale mekanika, cristallografia, matematika, fisika, kimia.*

— Université : *Vestnik Leningradskogo Ouniversiteta* (Série biologie, géographie et géologie, mathématique, physique et géologie).

LVOV. — Livoski gosoudarstvenny Ouniversitet umeni Ivana Franko Astronomitcheskaïa observatoria : *Cirkular; Sbornik*

MINSK. — Académie des sciences de Bielorussie : *Vestsi : Izvestia*; [*Publications*].

— Id. Institut biology : *Sbornik nautchnik Troudov.*

— Id. Institut ekonomiki : *Otcherki ekonomitcheskoi geografy.*

— Id. Institut Lesa : *Sbornik nautchnik rabot po Cesovozobiovlenniou; Zapovitsenie prodouktivnos ti Cesov* BSSR.

— Id. Institut melioratsy, vodnogo i bolotnogo koziaistva : [*Publications*]. *Sbornik nautchnik Rabot*, *Troudy Instituta*.

— Id. Institut sotcialistitcheskogo seliskogo khoziaistva : *Sbornik nautchnik Troudov*.

— Id. Institut Torfa : *Troudy*.

— Id. Fisiko-tekhni-tcheskii Institut, *Sbornik*.

MOSCOU. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoutitchesky Journal*, *Astronomitcheski Journal*, R 1720; *Biokimia; Botanitcheski Journal; Dokladi*, C 628; *Fisiologitcheski Journal*, R 1721[A]; *Izvestia* (*Otdelenie kimitcheskik nauk, teknitcheskik nauk; Seria biologitcheskaia, fisitcheskaia, geografitcheskaia, geofizitcheskaia, geologitcheskaia, matematitcheskaia*); *Journal analititcheskoi kimi; Journal eksperimentalnoi i teoretitcheskoi fisiki; Journal fisitcheskoi kimi; Journal obtchei biologi; Journal obtchei kimi; Journal prikladnoi kimi; Journal teknitcheskoi fisiki*; *Journal vischei nervnoi deiatelinosti imeni I. P. Pavlova; Kolloidnyi Journal; Matematitcheski Sbornik*, R 225; *Microbiologia; Ouspeki astronomitcheskik nauk; Ouspeki fisicheskik nauk; Ouspeki kimi; Ouspeki matematicheski nauk; Ouspeki sovremennoi biologi; Potchvovedenie; Priroda*, P 479_{1A}; *Fisiologia Rastenij; Sovetskaia etnografia; Vestnik* (*Nouvelle*); *Zoologitcheski Journal*, R 1612[1].

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheski cirkular*.

— Id. Conseil astronomique : *Peremennie zvezdi*. [*Bioulletenij*].

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Bioulletenij; Ephemeridi malik planet; Porylia zvezd lenniou*.

— Id. Institut d'automatique et télémécanique : *Avtomatik i telemekhanika*.

— Id. Institut de botanique Komarov : [*Publications*].

— Id. Institut de mécanique : *Prikladnaia matematika i mekhanika*.

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativniy Journal* (*Astronomia-geodesia; biologia; fisika; geologia-geografia; kimia; matematika; mekhanika*).

— Id. Institut paléontologique : *Troudi*.

— Id. Instituts paléontologique et des sciences géologiques : [*Publications*]; *Troudi*.

— Id. Institut de zoologie : *Faouna SSSR*.

— Id. Moskovskoi matematitcheskoi obchestvo : *Ouspeki matematicheskik nauk*.

— Id. Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestia*, *Krymskoi astrofizitcheskoi observatorii*.

— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheski Journal*.

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestia vsesoioznogo geografitcheskogo Obtchestva*.

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoioznogo mineralogitcheskogo Obtchestva*.

— Id. Société moscovite des scrutateurs de la nature : *Bioulleteni moskovskogo Obtchestva. ispytatelei pirody* (*Otdel geologitcheski biologitcheskiij*).

— Glavnaia astronomitcheskaia Observatoria : [*Publications*].

— Université : *Vestnik moskovkogo Universiteta*.

— Université M. L. Lomonosov. Institut astronomique Sternberg : [*Publications*]; *Soobchenia* (*Communications*); *Troudi gosondarstvennogo astronomitcheskogo Institute*.

— Académie d'économie rurale : Vsesoiouznoy ordena Lenina Akademii selyskokhoziaystvennik nauk imeni V. I. Lenina : *Doklady*.
— Académie des sciences médicales : Akademii meditcinkikh nauk SSSR : *Vestnik*.
— Ministerstv zdravookranenia SSSR i RSFSZ : **Sovetskaia meditsina; Sovetskœ zdravookranenie, Khirourgia.**
— Id. Khirourgitcheskœ obchestvo pirogova : **Vestnik Khirourgii.**

ODESSA. — Universitet I. I. Metchnikov. Astronomitcheskoi Observatori : *Izvestia*.

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Glavnoï astronomitcheskoi Observatori . *Izvestia; Troudy; Publications*.

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas psr zimatnu akademijas Vestis* (*Izvestia*); *Otdelenie teknitcheskik nauk*.
— Id. Institut de chimie : *Kimia boratov;* [*Publications*].
— Id. Institut de géologie et de paléontologie : [*Publications*].
— Id. Institut de microbiologie : *Troudj* (*Zinatniske Raksti*).
— Id. Institut d'énergétique et électrotechnique : *Voprosy energitiki*.
— Institut de pédologie et d'agriculture : *Potchva i ouroyai* (Sbornik nautchno-issledodovateliskik rabot instituta potchvovedenia i zemledelia) [*Publications*].
— Institut de physique : *Troudy astronomitcheskogo Sektora*.
— Institut de zootechnie et d'hygiène animale : *Sbornik troudov institute zootekniki i zoogigieni*.

STALINABAD. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale du Tadjikstan. Observatoire. astronomique : *Bioulleteni stalinabadskoï astronomitcheskoï observatory*.
— *Troudy stalinabadskoï astronomitcheskoï observatory*.

SVERDLOSZK. — Académie des sciences de l'URSS. Filiale de l'Oural : **Fizika metallov i metallovedenia.**

TALLINN. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Populaarteaduslik Sari Toimetised* (*Izvestia*); [*Publications*].
— Id. Institut de biologie : *Troudi*.
— Id. Institut de botanique et de zoologie : **Eesti NSV Flora**; *Fauna* [*Publications*].

TARTU. — Académie des sciences de l'Esthonie. Observatoire astronomique de Tartu : *Publikatsioonid*, O 26.
— Id. Institut physique et astronomique : [*Publications*]. *Troudi institute fiziki i astronomii*.

TASHKENT. — Taskentskoi astronomitcheskoï observatori : *Cirkouliar*.

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchenia* (*Communications*).
— Id. Institut de botanique : *Troudi tbilisskogo botanitcheskogo Institute*, T 440[A]; *Notulae*.
— Institut de défense des plantes : *Troudi*.
— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudi*.
— Id. Institut de zoologie : *Troudi*.
— Id. Observatoire astrophysique d'Abazie : *Bioulletenij*.

VILNO. — Académie des sciences de Lithuanie : [*Publications*].
— Id. Biologijos Institutas : [*Publications*].
— Id. Gyvulininkystes ir veterinerijos Institutas : [*Publications*].
— Id. Institut d'agriculture et pathologie : *Darbai*.
— Id. Melioracyos Institutas : [*Publications*].
— Id. Zemdirbystes ir Dirvozemio Instituto ; *Troudy Instituta Zemledelia i potchvovedenia*.

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Académie serbe des Sciences. Srpska akademija nauk : *Bulletin* (*classes des sciences médicales techniques*. A 101A; *Glas* (*Comptes rendus*) (*classes des sciences mathématiques et naturelles*, G 354 *bis; Glasnik;* G 367; *Posebna izdania* (*Monographie*) (*Institut de géographie; de mécanique*); *Sbornik Radova* (*Recueil de travaux*) (*Institut de géographie, de mathématiques des recherches médicales techniques*).

— Id. Institut d'astronomie théorique et appliquée : *Zbornik Radova* (Recueil des travaux).

— Id. Institut d'hydrographie : *Nauticki Godichniak.*

— Id. Institut mathématique : *Publications; Sbornik Radova.*

— Id. Institut mathématique : Section d'astronomie théorique et appliquéc : *Publications astronomiques* (Annuaire de notre ciel) : *Godichniak nacheg Neba.*

— Id. Institut za medicinska istražwanja : *Odelenje za eksperimentalnu i klinicka patologyu.*

— Id. Observatoire astronomique : *Bulletin.*

— École technique supérieure : *Zbornik elekrotekhnitchkog Fakulteta* (*Publications de la Faculté d'électrotechnique*), *Zbornik machinskog Fakulteta* (*Publications de la Faculté des ingénieurs.*)

— Société des mathématiciens et physiciens de la R. P. de Serbie : *Bulletin* (*Vesnik*).

LJUBLJANA. — Institut slovène du livre : *Kniga* 54.

— Slovenska Akademija znanosti in umetnosti : *Letopis.*

— Id. Razred za matematicne, fizikalne in technicne vede (classe III) : *Razprave* (*Dissertations*).

— Id. Razred za prirodoslovne vede (classe IV) : *Historia naturales Dela* (*Opera*).

— Id. Id. Institut za geografijo : *Geografski Sbornik.*

— Geolôski zavod LR Slovenie (Institut de recherches géologiques). **Geologia Razprave in perčila.**

OHRID. — Station hydrobiologique. *Recueil de travaux.*

SKOPJE. — Musei macedonici scientiarum naturalium : *Acta; Annales; Fragmenta balcanica.*

— Université. Faculté de philosophie. Section des sciences naturelles : *Annuaire* (*Godichen Sbornik*).

ZAGREB. — (Societas scientiarum naturalium croatica) Hrvatsko prirodoslovno drustvo : *Arkiv za kemiju; Glasnik* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 359.

— *Geolôski Vjesnik Zavod za geoloska istràzivansa N. R. Hrvatske.*

— Conseil des Académies de la R. P. F. Yougoslavie : *Bulletin scientifique.*

ASIE.

Ceylan.

COLOMBO. — National Museum : *Bulletin* (*Spolia zeylanica*), S 560.

Chine.

TAIPEI. — Chinese chemical Society : *Journal.*

Indes.

AGRA. — University : *Journal of Research. List of research papers published from affiliated Colleges during* 1947-1952.

BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings*, P 554[1A].
— Indian Institute of Science : *Journal.*
— Mysore Geological Department : *Records, Bulletin.*
— Zoological Survey of Indian. India Museum : *Records*, R 196.

CALCUTTA. — Botanical Society of Bengal : *Bulletin.*
— Geological Survey India : *Records, Mémoires.*

HOSHIARPUR. — Panjab University. : *Research Bulletin; Chemistry Zoology, Mathematics.*

NEW-DELHI. — National Institute of science of India : *Proceedings*, P 574[A].
— Institution of telecommunications engineers : *Journal.*

Iran.

TÉHÉRAN. — *Archives de l'Institut d'Hessarek (Institut Razi).*

Israël.

KEFAR-MALAL. — Independant biological Laboratory : *Bulletin.*

JERUSALEM. — Research Concil of Israel : *Bulletin.*

Japon.

CHIBA.. — Geographical Survey Institute : *Bulletin.*

FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 614.
— Id. Faculty of science : *Memoirs* (Serie A : *Mathematics;* Serie D : *Geology*).
— Id. Research Institute for applied Mechanics : *Reports.*

HIROSHIMA. — University : *Journal of Science* (Série A), J 775[A].

KANAZAWA. — University : The Science Reports.

KAWASAKI-SHI. — Geological Survey of Japan : *Bulletin, Reports.*

KUMAMOTO. — University, Faculty of Science : Kumamoto Journal of Science; Memoirs.

KYOTO. — Technical University. Faculty of industrial arts : *Memoirs (Science and technology).*

— University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological Bulletin.*

— Id. College of Science : *Memoirs*, M 615.

— Id. Engineering Research Institute : *Bulletin; Technical Reports.*

— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 615.

— Id. Kamigamo geophysical Observatory : *Seismological Bulletin.*

— Id. Institute for chemical research : *Bulletin.*

— Id. Meteorological Research Institute : *The meteorological notes.*

— Id. College of Science Physico-chemical Society of Japan : *The Review of physical chemistry of Japan.*

— Id. Research Institute for fundamental Physics : *Progress of theoretical Physics.*

MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma Journal of medical Sciences.*

NAGOYA. — University. Faculty of Science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical Journal.*

— Id. Medical School : *Nagoya medical Journal.*

OKAYAMA. — University : *Mathematical Journal.*

OSAKA. — University. Department of Mathematics : *Osaka mathematical Journal.*

— Id. Faculty of Engineering : *Technology Reports of the Osaka University.*

— Id. Faculty of Science : *Annual Report of scientific Works.*

— Id. Institute of Polytechnics : *Journal.*

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 616^2.

— Id. Faculty of Science : *Journal*, J 810^{1A}.

SENDAI. — Tohoku University. Biological Institute. Hakkoda botanical Laboratory : *Ecological Review.*

— Id. Faculty of Engineering : *The technology Reports*, T 59.

— Id. Faculty of Science : *Science Reports of the Tohoku University* (1^rst^ Series : *physics, chemistry, astronomy;* 2^d^ Series : *Geology;* 4th Series : *Biology;* 6th Series, *Tohoku mathematical Journal*, T 180), S 215 *bis.*

— Id. Institute of Geology and Paleontology : *Contributions; Short Papers.*

— Id. Institute of high speed Mechanics : *The Reports.*

— Id. Research Institute : *Science Reports* (Série A : *Physics, Chemistry and Metallurgy*).

TOKYO. — Association of the Research Institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese Journal of tuberculosis.*

— Astronomical Society of Japan : *Publications.*

— Chemical Society Japan : *Bulletin.*

— Endocrinological Society of Japan : **Endocrinologia Japonica.**

— Institute of electrical Engineers of Japan (Denki Gakkai) : *The Journal*, J 818^A **Electrotechnical Journal of Japan.**

— Japan Academy : *Proceedings*, P 554^1.

— Japan Society of mechanical Engineers : *The Japan science review* (**Mechanical and electrical engineering**).

— Jikeikai School of medicine : **Jikeikal Medical Journal.**

— Mathematical Society of Japan : *Journal.*

— Metropolitain University : *Memoirs of Faculty of Technology.*

— National Institute of Health of Japan : *Japanese Journal of medical Science and Biology.*

— Natural Science museum : *Natural science and museums; Bulletin.*

— Research Committee of Tuberculosis : [*Publications*].
— St Paul's University Rikkyô Daigaku : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli* (*Rikkyô daigaku Sugaku Zassi*).
— Scientific Research Institute : *Journal.*
— Tokyo University of Education. *Science report of the Tokyo Kvoiku Daigaku*, S 215 *bis* A.
— Id. Institute of optical Research : *Reports* (*Science of Light*).
— Id. Geological and mineralogical Institute : *Research Bulletin; Studies.*
— Union of Japanese Scientists and Engineers : *Reports of Statistical application Research.*
— University of Tokyo. College of general education : *Scientific papers.*
— Id. Earthquake Research Institute : *Bulletin*, B 2360^{1}.
— Id. Faculty of Engineering : *Journal*, J 810^{1}.
— Id. Faculty of Science : *Journal* (*Sections I*, *II*), J 810^{2}.
— Id. Institute for infectious diseases : *The Japanese Journal of experimental Medicine*, J 245 *ter*^{1A}.
— University Astronomical Observatory : *Annals*, A 880 ; *Bulletin of Solar phenomena; Reprints; Tokyo astronomical Bulletin*, T 181^{1}.
— Waseda University. The Casting Research Laboratory : *Reports*, *Bulletin of Science and engineering research Laboratory.*
— Id. School of Science and Engineering : *Memoirs*, M 615^{A}.
TSU CITY. — Mie Prefectural University. School of Medicine : *Mie medical Journal* (*the Journal of Mie medical College*).
YOKOHAMA. — National University. School of Medicine : *Yokohama medical Bulletin.*
— Id. Faculty of Arts and Science. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical Journal.*

Liban.

KSARA. — Observatoire. Service de climatologie : *Bulletin mensuel*, B 2034^{1}.

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological Service : *Frequency Tables and anemogram analysis; Summary of observations.*

Thaïland.

BANGKOK. — Royal Survey Department : *Report on the operations.*

Viêt-Nam.

HANOÏ. — Service géologique de l'Indo-Chine : *Archives géologiques du Cambodge et du Laos et du Viêt-Nam; Carte géologique.*

SAÏGON. — Centre national de recherches scientifiques et techniques : *Archives des recherches agronomiques et pastorales au Viêt-Nam; Archives géologiques du Viêt-Nam; Bulletin.*

AFRIQUE.

Afrique Équatoriale française.

BRAZZAVILLE. — Direction des mines et de la géologie de l'A. E. F. : *Bulletin; Carte géologique de reconnaissance.*

— Institut d'études centrafricaines : *Bulletin.*

Afrique Occidentale française.

BAMBEY. — Voir **France** : NOGENT-SUR-MARNE.

DAKAR. — Gouvernement général de l'A. O. F. Direction fédérale des Mines : *Bulletin.*

— Id. Service géologique : *Carte géologique de reconnaissance. Rapport annuel*, S 307[A].

— Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin; Icones plantarum africanarum; Initiations africaines; Mémoires; Protection de la nature.*

Afrique Orientale portugaise.

LOURENÇO MARQUÈS (Mozambique). — *Documentario trimestrial.*

Départements de l'Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives*, A 2116[3].

— Université. *Publications scientifiques* (Série des sciences mathématiques).

British East African.

DODOMA. — Geological Survey Department : *Annual Report; Bulletin; Records.*

NAIROBI. — Meteorological Department : *Summary of meteorological Observations. Kenya, Tanganika, Uganda, Zanzibar.*

British West African.

LAGOS (NIGERIA). — British West African meteorological Services : *Annual summary of observations (Sierra Leone); Monthly weather Report (Gold Coast, Nigeria, Sierra Leone)* [*Publications*].

Cameroun.

DOUALA. — Institut français d'Afrique Noire. Centre du Cameroun : *Études camerounaises; Memorandum. Mémoires (Série sciences naturelles).*
— Service météorologique du Cameroun : *Annales climatologiques; Carte d'isohyetes annuelles moyennes du Cameroun.*

YAOUNDÉ. — Service des mines du Cameroun : *Bulletin; Carte géologique de reconnaissance.*

Congo belge.

BUKAVU. — Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : **Folia scientifica africæ centralis.**

LWIRO. — *Voir* **Uccle.** Institut météorologique de Belgique.

Égypte.

CAIRO. — Institut d'Égypte : *Bulletin*, B 1016.
— Mineral resources Department. Geological Survey of Egypt : *Paper* [*Publications*].

Départements de Madagascar.

TANANARIVE. — Académie Malgache : *Bulletin*, B 2510.

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical*, M 113.

RABAT. — Institut scientifique chérifien. Service de physique du globe et de météorologie : *Annales.*
— Service de la recherche agronomique : [*Publications*].
— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin, Comptes rendus des séances mensuelles; Travaux de la section de pédologie.*

Tunisie.

ARIANA. — Service botanique et agronomique de Tunisie : *Annales;* [*Publications*].

SALAMMBO. — Station océanographique : *Bulletin. Notes.*

TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives.*

Union of South African.

BLOEMFONTEIN. — *Navorsinge van die Nasionale Museum (Researches).*

CAPE OF GOOD HOPE. — Royal Observatory : *Annals of the Cape Observatory*, A 1194; *Report of H. M. Astronomer at the Cape of good Hope to the Secretary of the Amiralty*, R 424.

JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima.*
— Transwaal and Orange free State-Chamber of Mines : *The mining Survey.*

AMERIQUE

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Comisión nacional de la energia atómica : *Publicaciones* (*Serie quimica*).
— Faculdad de Ciencias medicas : *Revista*.
— Instituto geografico militar Argentino : **Atlas**.
— Ministerio de agricultura y ganaderia. Administracion general de parques nacionales : **Nature**.
— Id. Direccion general de investigaciones agricolas : *Revista de investigaciones agricolas*.
— Ministerio de education de la Nacion. Direccion general de cultura : *Boletin bibliografico nacional*.
— Id. Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia ». Instituto nacional de investigacion de la ciencias naturales : *Communicaciones* (*ciencias botanicas*, *geologicas*, *zoologicas*). *Revista* (*ciencias zoologicas*, *geologicas*,). *Publicaciones de extension cultural y didactica*.
— Id. Biblioteca central : *Catalogo de las series en curso de publicacion*.
— Secretaria de Asuntos Tecnicos : *Sinte Estadistica mensual*.
— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 687.

EVA-PERON [LA PLATA]. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisico-matematicas : *Publicaciones especiales* (*Revista*), U 113.
— Id. Departemento de aeronautica : *Publicaciones especiales*.
— Id. Departemento de construcctiones : *Publicaciones especiales*; *Revista*.
— Id. Departemento de fisica : *Publicaciones especiales*.
— Id. Departemento de matematica : *Publicaciones especiales*.
— Id. Departemento de mecanica : *Publicaciones especiales*.

ROSARIO. — Facultad de ciencias matematicas, fisicas, quimicas y naturales aplicadas a la industria. **Revista**.

TUCUMAN. — Universid nacional : Facultad de ciencias exactas i tecnologia. *Revista*.

Brésil.

BELO-HORIZONTE. — Universidade rural do estado de minas gerais. Escola superior de veterinaria : *Arquivos*.

NITEROI. — Instituto Vital Brazil : *Boletim*.

RECIFE (PERNAMBUCO). — Universidade. Facultad de Medicina : *Anais*; *Journal de médecine de Pernambuco*.

RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais*, A 748[A]; *Lectures at the meeting*.
— Instituto de oleos : [*Publications*]. *Indice bibliographico*.
— Conselho nacional de pesquisas romordi : *Boletim*.

SAO PAULO. — Museu paulista : *Revista*, R 823.
— Universidade : Faculdade de higiene e sacide publica : *Arquivos*.
— Id. Faculdade da medicina veterinaria : *Revista*.
— Secretaria de agricultura. Departamento de zoologia : *Arquivos de zoologia*; *Papeis avulosos*.

Canada.

MONTRÉAL. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A. C. F. A. S.*, A 864[A].
— Université : *Annuaire général*, A 1328.
— *L'Ingénieur*.
OTTAWA. — Canadian Patent Office : *Record and Register of Copyrights and Trade Marks*, C 66. *La gazette du Bureau des Brevets et registres des droits d'auteur*.
— Department of mines and technical Surveys : *Annual report*[2]
— Id. Geological Survey of Canada : *Bulletin; Mémoirs*.
— Dominion Observatories : *Contributions; Publications*, D 137.
— National Museum of Canada : *Bulletin* (*Anthropological* Series), C 53[2], G 249 et M 1327.
QUÉBEC. — Ministère des Mines. Service des Laboratoires ; [*Publications*].
TORONTO. — Royal Canadian Institute : *Transactions*.
VICTORIA. — Dominion astrophysical Observatory : *Contributions; Publications*, P 856.

Chili.

CONCEPCIÓN. — Sociedad chilena de quimica : *Boletin*.
SANTIAGO. — Universidad. Facultad de filosofia y educacion : *Investigaciones zoological chilenas*.
VALPARAISO. — Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso*.

Colombie.

BOGOTA. — Ministerio de Minas y petroleos. Instituto geologico nacional. *Boletin geologico*.
— Universidad nacional de Colombia : *Revista de matematica elementale*.
— Servicio de Sanidad de las Fuerzas Armadas : *Revista*.

Cuba.

LA HABANA. — Academia des ciencias medicas, fisicas y naturales : *Trabajo de ingreso como academico*.
— Instituto del Radium : *Archivos Cubanos de cancerologia*.
— Universidad : *Universidad de La Habana*.
— Id. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria*.
— Sociedad cubana de ciencias fisicas y matematicas. *Revista*.
— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, B 787 *bis*[1A].

Équateur.

QUITO. — Universidad central del Ecuador : *Boletin del Instituto de ciencias naturales*.

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and Science Service. *Bulletin*, B 2397 *bis; Circular.*

BALTIMORE. — Johns Hopkins University : *American Journal of Mathematics*, A 598.
— Voir EASTON.

BERKELEY. — University of California : *Publications in Botany; in Education; in Geological Sciences; in Zoology*, U 149 et U 149[1].
— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.

BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Proceedings*, P 500.

CAMBRIDGE. — Harvard College. Museum of comparative Zoology : *Annual Report of the Director*, A 1748; *Breviora; Bulletin*, B 2390.
— Harvard College Observatory : *Annals*, A 1192; *Harvard Reprint.*
— History of science Society : *Isis.*

CHICAGO. — Natural History Museum : *Annual Report*, A 1714[1]; *Fieldiana* (*Anthropology, Botany, Geology, Zoology*).
— *Bulletin of the atomic scientists.*

EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, R 665 et C 309; *Journal* J 780. *The Journal of organic chemistry* (Baltimore).
— American Society of mechanical Engineers : *Applied mechanics Reviews.*

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual Report*, N 142; *Bulletin*, N 158[A].

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.
— American physical Society : *The Physical Review*, P 307

LEMONT (ILLINOIS). — Argonne National Laboratory; [*Publications*].

LINCOLN. — Voir WASHINGTON.

MIAMISBURG (OHIO). — Atomic energy Commission. Monsanto chemical Company. Mound Laboratory. *AEC Research and development report* (*Category instrumentation*).

MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. Astronomical Observatory : *Publications*, P 849[1A].

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea* (*Journal*).

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin*, C 992.

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical Journal.*
— Connecticut Academy of arts and sciences : *Transactions.*
— Yale University : *Publications in Anthropology*, Y 4[1A].

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane Studies in Zoology.*

NEW YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1200; *Transactions*, T 371.
— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.
— American physical Society : Voir LANCASTER.
— American Society of mechanical Engineers. Voir EASTON.
— Organisation mondiale de la santé : Voir GENÈVE.
— Viking Fund. Wenner-Gren foundation for anthropological research : *Publications in Anthropology; Report on the Foundation's activities for the year..., Yearbook of anthropology.*
— Boyce Thompson Institute for plant research. *Contributions.*
— Sevčenko Gesellschaft der Wissenschaften. *Proceedings* (*Mathematical, physical and medical Sections*).
— *The Wiley Bulletin.*

OAK RIDGE. — U. S. atomic energy Commission. *Report; Nuclear power reactors, Major activites in the atomic energy programs.*

— Technical Information service : *NuclearScience abstracts;* [*Publications*].

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Notulae naturae; Proceedings*, P 948.

— American philosophical Society : *Transactions*, T 258.

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical Reviews; Transactions*, T 252.

SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Proceedings*, P 534.

STANFORD. — University : *Publications* (*Biological sciences, geological sciences*) L 65.

— Id. Natural history Museum : *Contributions from the Dudley Herbarium; Microentomology*, M 839[B].

TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : *Rensselaer Report* [*Publications*] (*Engineering and science series*).

UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *Brookhaven Symposia in Biology; Progress Report on Fission, products utilization;* [*Publications*]*; Quarterly Progress Report* [*Publications*]. *Progress report on waste processing development project.*

WASHINGTON. — American chemical Society : *The Journal of organic chemistry.*

— Carnegie Institution. Department of terrestrial magnetism : *Annual Report of the Director*, D 131; *List of publications.*

— Department of Agriculture : *Circular*, U 68 *bis*[2].

— Id. Foreign agricultural service : *Technical Bulletin.*

— Id. Agricultural marketing service : *The agricultural situation.*

— Id. State agricultural experimental stations : *Technical Bulletin.*

— Id. Soil conservation service : *Soil Conservation; Soil Survey.*

— Department of Commerce. Weather Bureau : *Monthly weather Review*, M 1269.

— Department of the Interior. Geological Survey : *Bulletin*, B 2046; *Professional Papers*, U 86; *Water Supply Paper*, W 7.

— National Academy of Sciences : *Proceedings*, P 574.

— Id. National Research Council : *News Report.*

— National science Foundation : *List of international and foreign scientific and technical meetings.*

— U. S. Naval Observatory : *Circular; Publications*, A 2464.

— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical Almanac*, A 584; *Improved lunar ephemeris.*

— Smithsonian Institution : *Annual Report of the Board of Regents*, A 1674; *Smithsonian miscellaneous Collections*, S 381.

— Id. National Museum : *Annual Report*, R 553; *Bulletin*, B 2407.

YONKERS. — Boyce Thompson Institute for plant research : *Contributions; Professional paper.*

Haïti.

PORT-AU-PRINCE. — Département de l'Agriculture. *Bulletin agricole.*

Mexique.

MEXICO. — Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Boletin.*

— Sociedad mexicana de historia natural : *Revista.*

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas.*
— Biblioteca nacional del Peru : *Boletin*, B 441[1] ; *Fenix.*
— Instituto de Ingenieros de minas del Peru : *Mineria.*
— Instituto nacional de investigacion y fomento mineros : *Boletin. Serie memorandum.*
— Sociedad de Ingenieros del Peru : *Ingenieria peruana* (*Informaciones y memorias*), I 169.
— Sociedad nacional de mineria y petroleo : *Boletin.*
— Universidad nacional Mayor de San Marcos. Faculdad de ciencias biologicas, fisicas y matematicas : *Revista de ciencias*, R 721 *bis.*

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de Ingenieria. Instituto de matematica y estadistica : *Publicaciones.*
— Facultad de ingenieria y agrimensura : Instituto de tecnologia y quimica; [*Publications*].
— Fundacion procardias : *Sistole.*
— Sociedad de biologia : *Archivos*, A 2267[A].

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana.*
— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 803[1]. *Congreso venezoleno di ingeniera.*
— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion;* [*Publicaciones*].
— Id. Faculté des sciences mathématiques et naturelles. Section de biologie : *Acta biologica venezuelica.*

OCEANIE.

Australie.

ADELAÏDE. — The Institute of medical and veterinary science : *Annual Report of the Council.*
— University : *The australian Journal of experimental Biology and medical science*, A 2589[1].
BRISBANE. — University of Queensland : *Papers* (*Department of Botany*, *of Geology*)
SYDNEY. — Observatory : *Astrographic Catalogue*, *Papers.*
— Royal Society of New South Wales : *Journal and Proceedings*, T 390.
MELBOURNE .— Observatory. *Melbourne astrographic catalogue.*

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin.*

Indonésie.

Bandung. — Kementerian Perekonomian, Djawatan geologi : *Publikasi Keilmuan* (*Serie petrologi*).

— Perhimpunan ilmu Alam Indonesia (Koninklijke Natuurkundige Vereniging) : *Madjalah ilmu Alam Untuk Indonesia* (*Indonesian Journal for natural sciences*) (anc. *Chronica naturae*), N 70.

Bogor (Buitenzorg). — Kebun Raya Indonesia (Herbarium Bogoriense) : *Annales bogorienses*, *Reinwardtia*, S 376.

— Id. Museum zoologicum bogoriense : *Treubia*, T 503 *ter*.

Djakarta (Batavia). — Kementerian Perhubungan Olembaga meteorologi dan geofisik (Meteorological and geophysical Service) : *Seismological Bulletin*, E 326; *Pilot Balloon observations made of Indonesian aerodrome; Verhandelingen*, K 80.

— Organisatie voor Natuurwetenschappelijke Onderzoek in Indonesie (Organization for scientific Research) : *Bulletin*.

Philippines.

Quezon City. — National Research Council of Philippines : Pacific Science Association. *Proceedings of the eight Congress*.

FIN DU TOME DEUX-CENT-QUARANTE-DEUXIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES ALPHABÉTIQUES.

JANVIER — JUIN 1956.

TABLE DES MATIÈRES DU TOME 242.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Y

Z

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

A

B

C

D

E

H

J

L

M

N

O

P

S

U

V

TABLE DES AUTEURS.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

Y

Z

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

150498-57.